N° d'ordre : 365
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 5200

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean OLLIVIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE D'AMIDES PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE

Soutenue le 30 Juin 1972 devant la Commission d'Examen :

M. R. LALANDE, Professeur	Président
M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur	Examinateurs
M. J. CUZIN, Directeur des Recherches S.N.P.A. ..	
Mme E. POQUET, Maître de Conférence.....	
M. J.-L. SERIS, Docteur ès Sciences Physiques	
M. C. LEIBOVICI, Docteur ès Sciences Physiques ..	

- 1972 -

N° d'ordre : 365
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 5200

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean OLLIVIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE D'AMIDES PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE

Soutenue le 30 Juin 1972 devant la Commission d'Examen :

M. R. LALANDE, Professeur	Président
M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur	Examinateurs
M. J. CUZIN, Directeur des Recherches S.N.P.A. ..	
M^me^ E. POQUET, Maître de Conférence.....	
M. J.-L. SERIS, Docteur ès Sciences Physiques	
M. C. LEIBOVICI, Docteur ès Sciences Physiques ..	

- 1972 -

A CHANTAL

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires de PHOTOCHIMIE de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine à la direction de laquelle j'adresse mes plus respectueux remerciements. Je tiens à remercier plus précisément le Service Formation qui m'a pris en charge au cours de ces quatre années et demi.

Je remercie Monsieur R. LALANDE, Professeur à la Faculté des Sciences de BORDEAUX I d'avoir accepté de présider ce jury.

Que Monsieur le Professeur J. JOUSSOT-DUBIEN, Directeur de l'Unité de Chimie, veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté envers ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de le juger.

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Madame E. POQUET, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu s'intéresser à mes travaux. Je la remercie de se trouver dans ce jury.

Monsieur J. CUZIN, Directeur des Recherches de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, a accepté de participer au jury. Je tiens à le remercier très sincèrement et à lui exprimer toute ma gratitude.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur J.L. SERIS, Ingénieur du Service de Photochimie de la S.N.P.A. Qu'il me soit permis de lui exprimer mon attachement et ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, pour l'aide et les conseils précieux qu'il m'a prodigués et pour tout le soin qu'il a apporté à ma formation de chercheur.

Je remercie Monsieur C. LEIBOVICI de m'avoir initié au traitement mathématique des résultats expérimentaux et d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je tiens également à remercier le Service de Mathématiques Appliquées du Traitement de l'Information de la S.N.P.A.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547315_0022

Je voudrais remercier Monsieur R. PELLETIER, Ingénieur d'AQUITAINE ORGANICO, d'avoir toujours accueilli avec beaucoup de cordialité les discussions sur certaines parties théoriques de ce mémoire et de m'avoir éclairé sur bien des points.

Je remercie simplement et sincèrement mes amis du Laboratoire, Mademoiselle J. SUBERLUCQ et Monsieur M. GELLATO qui m'ont aidé à me familiariser avec les techniques particulières et ont largement contribué à la réalisation du "micro-pilote" de photosynthèses d'amides. Ils ont de plus par leur bonne humeur et leur esprit d'organisation, su créer une ambiance de travail exceptionnelle.

Je remercie Madame DUFAU et le Service Documentation qui par sa haute compétence a largement contribué à la réussite de ce travail.

Je suis reconnaissant envers tous ceux qui ont collaboré à mes travaux, notamment Mademoiselle J. MALTESE et Monsieur T. PIACENTINO, Messieurs C. BIERGE, A. LANNE-PETIT, J.P. FAUROUX, J. GARCIA, L. SANTOS, A. ESPAGNAC et F. GUGUMUS, et ne saurais oublier dans mes remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Mesdames F. MOUNETOU, CADOREL et BOYER, et Monsieur BLEYS, ainsi que Mesdemoiselles du Central Dactylographique.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

/PREMIERE PARTIE/

LA REACTION D'INITIATION

I. Niveaux d'énergie et propriétés des états excités du formamide et de l'acétone. Mécanisme de la réaction d'initiation 6

II. Photolyse du système acétone-formamide 18

/SECONDE PARTIE/

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS D'ADDITION RADICALAIRES SUR LES OLEFINES

I. Généralités sur les mécanismes spécifiques des réactions d'addition radicalaires sur les oléfines 39

II. Cas particulier de l'initiation photochimique 56

/TROISIEME PARTIE/

PHOTOAMIDATION DES α - OLEFINES

I. Etude expérimentale de la photoamidation des α - oléfines 80

II. Modèle cinétique de la réaction 104

III. Vérification expérimentale du modèle cinétique 120

IV. Exploitation du modèle cinétique : détermination des rapports de constantes de vitesse 131

V. Problèmes posés par la réalisation d'un réacteur fonctionnant en régime stationnaire 152

CONCLUSION 171

BIBLIOGRAPHIE 174

NOMENCLATURE 182

ANNEXES 184

INTRODUCTION

En 1961, FRIEDMAN et SHECTER (74) réussissent, en présence de peroxydes, l'addition radicalaire du formamide sur les oléfines. Ils nomment cette réaction amidation.

En 1962, ELAD découvre la possibilité d'initier l'amidation par la lumière ultraviolette en présence d'acétone ; la réaction peut être schématisée de la façon suivante :

$$HCONH_2 + RCH = CH_2 \xrightarrow[(\text{acétone})]{h\nu} RCH_2CH_2CONH_2$$

En raison du grand intérêt que présente ce mode de synthèse original des amides, nous nous sommes proposés la mise au point d'un réacteur photochimique permettant d'effectuer en continu la synthèse d'amides grasses suivant la réaction d'ELAD. Pour cela, il est nécessaire de connaître parfaitement le mécanisme de cette réaction afin de formuler un modèle cinétique, indispensable à la définition ultérieure d'une unité de production photochimique.

Une étude sérieuse de la photoamidation fut entreprise par ELAD et coll. (2,3,4) qui estimèrent que cette réaction et ses applications étaient susceptibles de brevet. (1). Ces chercheurs ont montré que l'amidation des oléfines consiste en l'addition de radicaux carbamoyles $^{\cdot}CONH_2$ sur la double liaison. Deux hypothèses sont envisagées pour la création de ces radicaux :

- soit photoréduction de l'acétone excitée dans son premier état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$), par le formamide, selon la séquence de réactions :

$$CH_3\ CO\ CH_3 \xrightarrow{h\nu} \ldots \longrightarrow {}^3\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \longrightarrow \pi^*)}$$

$${}^3\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \longrightarrow \pi^*)} + HCONH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + \dot{C}ONH_2$$

- soit transfert de l'énergie de l'acétone excitée dans l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) au formamide et décomposition de ce dernier en radicaux libres :

$${}^3\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \longrightarrow \pi^*)} + HCONH_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + (HCONH_2)^*$$

$$(HCONH_2)^* \longrightarrow {}^{\cdot}CONH_2 + H^{\cdot}$$

La première hypothèse s'appuie sur une propriété connue des composés cétoniques (5,6,7). Dans la seconde hypothèse il est nécessaire que le formamide possède un niveau triplet inférieur à celui de l'acétone. Or la position du niveau triplet correspondant à la transition de plus basse énergie du formamide n'est pas connue. Sa connaissance permettrait de trancher entre les deux mécanismes.

ELAD a montré également qu'à la création de radicaux carbamoyles succédait une réaction en chaîne d'addition sur l'oléfine, réaction concurrencée par une télomérisation, soit :

$$^{\cdot}CONH_2 + RCH = CH_2 \longrightarrow \dot{R}CHCH_2CONH_2 \quad (\dot{R}_1)$$

$$\dot{R}_1 + HCONH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CONH_2 + \dot{C}ONH_2$$

(amide d'addition)

$$\dot{R}_1 + RCH = CH_2 \longrightarrow \dot{R}CHCH_2R_1$$

$$\dot{R}CHCH_2R_1 + HCONH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2R_1 + \dot{C}ONH_2$$

(télomère 2.1).

La vitesse de ces réactions en chaîne serait d'après ELAD, contrôlée par des ruptures du type :

$$2\dot{C}ONH_2 \longrightarrow (CONH_2)_2$$

(éthane-diamide)

$$\dot{C}ONH_2 + \dot{R}CHCH_2CONH_2 \longrightarrow RCH(CONH_2)CH_2CONH_2$$

(alkylsuccinamide)

Ces résultats publiés par ELAD laissent un certain nombre de questions sans réponse :

- quel est le mécanisme exact d'initiation par l'acétone : photoréduction ou photosensibilisation, ou l'un et l'autre mécanisme ?

Dans le cas de la photoréduction de l'acétone, peut-on parvenir à une valeur approchée du rendement quantique de cette réaction ?

- Peut-on exprimer quantitativement l'effet du sensibilisant ?

- Le rendement et la vitesse de la réaction en chaîne sont-ils seulement limités par la télomérisation et les réactions de rupture biradicalaires ?

- Est-il possible d'effectuer un traitement cinétique global de la réaction de photoamidation des oléfines tel qu'il soit ensuite possible de calculer un réacteur photochimique ?

- Enfin, lorsqu'on réalise la réaction d'amidation dans un réacteur homogène fonctionnant en continu, ne peut-on craindre, du fait du temps de contact prolongé des réactifs, une réaction lente entre l'acétone et le groupe aminé $-NH_2$ du formamide ?

En vue de répondre à ces questions nous avons adopté dans ce travail le plan d'exposé suivant :

- Dans une première partie nous nous intéressons aux niveaux d'énergie et aux propriétés des états excités du formamide et de l'acétone ; nous pensons ainsi pouvoir apporter des éléments permettant de préciser le mécanisme d'initiation. Il nous a paru intéressant d'étudier la photolyse du système acétone-formamide, afin d'obtenir une confirmation expérimentale de ce mécanisme.

- Dans une seconde partie nous passons en revue les mécanismes spécifiques des réactions d'addition radicalaires sur les oléfines, et nous en formulons une interprétation cinétique, tant sur le plan de la réaction chimique traditionnelle, que sur celui plus particulier, de l'initiation photochimique.

- Dans une troisième partie, nous abordons la réaction d'amidation proprement dite ; à une étude expérimentale détaillée succède une étude de cinétique formelle par laquelle on essaye de modéliser la réaction d'amidation. Nous terminons ce travail par la description d'un réacteur fonctionnant en régime stationnaire ; nous exposons les difficultés rencontrées.

PREMIERE PARTIE

L A R E A C T I O N D'I N I T I A T I O N

I. Niveaux d'énergie et propriétés des états excités du formamide et de l'acétone. Mécanisme de la réaction d'initiation.

II. Photolyse du système acétone-formamide.

- I -

NIVEAUX D'ENERGIE ET PROPRIETES DES ETATS EXCITES DU FORMAMIDE ET DE L'ACETONE MECANISME DE LA REACTION D'INITIATION

On observe l'addition radicalaire du formamide sur les oléfines en irradiant ces composés en présence d'acétone, à 300 nm. Parmi les réactifs, seule l'acétone présente une absorption dans cette région du spectre. On peut schématiser l'effet global observé de la façon suivante :

$$RCH = CH_2 + HCONH_2 \xrightarrow[(\text{acétone})]{h\nu} RCH_2CH_2CONH_2$$

Dans cette première partie nous nous sommes attachés à définir exactement le rôle de l'acétone dans l'initiation de la réaction.
Dès 1962, ELAD et ROKACH (1) avaient réussi la photoinitiation de la réaction d'amidation par l'acétone, et, en 1964 (2,3,4) ils proposaient deux mécanismes plausibles pour cette réaction :

1 - transfert de l'énergie de l'acétone portée dans l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) au formamide et décomposition de ce dernier en radicaux carbamoyles selon le schéma :

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} \ldots \longrightarrow {}^3[CH_3COCH_3]$$

$${}^3[CH_3COCH_3] + HCONH_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + (HCONH_2)^*$$

$$(HCONH_2)^* \longrightarrow {}^{\cdot}CONH_2 + H^{\cdot}$$

avec ${}^3[CH_3COCH_3]$: acétone portée dans l'état triplet

$(HCONH_2)^*$: molécule de formamide excitée électroniquement.

puis fixation des radicaux carbamoyles sur la double liaison des oléfines, en position terminale. Un tel mécanisme suppose, pour que le transfert ait lieu, que le formamide possède un niveau d'énergie inférieur à celui de l'acétone.

2. photoréduction par le formamide de l'acétone excitée, celle-ci arrachant l'hydrogène formylique selon le processus :

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} \ldots \longrightarrow {}^3[CH_3COCH_3]$$

$${}^3[CH_3COCH_3] + HCONH_2 \longrightarrow (CH_3)_2 \dot{C}OH + \dot{C}ONH_2$$

processus qui conduit aux radicaux semi-pinacols et carbamoyles.

On connaît en effet l'aptitude des composés carbonylés portés dans l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) à capter les hydrogènes les plus labiles des molécules environnantes (5,6,7). ELAD et ROKACH ont isolé lors de réactions de photoamidation (3), des alkyldiméthylcarbinols de formules $RC(CH_3)_2OH$, ce qui est à l'appui de cette hypothèse de photoréduction. Nous avons pour notre part observé la formation d'isopropanol en irradiant un mélange d'acétone et de formamide (voir le chapitre II de cette première partie). Les radicaux semi-pinacols et carbamoyles ont par ailleurs été identifiés par des mesures de résonance paramagnétique électronique effectuées durant la photolyse de l'acétone en présence de formamide, (8).

Cependant personne n'a, jusqu'à présent, observé la phosphorescence du formamide et l'ignorance au sujet des niveaux d'énergie de ses états excités triplet les plus bas est totale. On ne peut donc affirmer qu'il n'y a pas désactivation de l'acétone par transfert d'énergie au formamide.

Afin de lever toute ambiguité quant au mécanisme de la réaction d'initiation nous avons calculé (9), au moyen de la méthode semi-empirique CNDO*, les niveaux d'énergie du formamide dans ses premiers états excités. Les conclusions de

---

* CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap.

cette étude devraient confirmer ou non l'éventualité d'un transfert d'énergie entre l'acétone et le formamide.

Une confirmation du mécanisme d'initiation sera ensuite apportée par l'étude cinétique de la photosynthèse de l'éthane-diamide obtenu par photoréduction de l'acétone activée, par le formamide.

B. SPECTRE ELECTRONIQUE DU FORMAMIDE ET DE L'ACETONE

1. Spectre singulet-singulet

Sur le plan expérimental les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de l'acétone (10) et du formamide (11, 12, 13) ont été largement étudiés. Les transitions observées pour l'acétone et le formamide et leur niveau d'énergie au-dessus de l'état fondamental au maximum d'absorption en phase gazeuse sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1.

Spectre singulet-singulet expérimental
de l'acétone et du formamide (gaz)

Transitions	Energie (eV)	
	Acétone	Formamide
$n_o \longrightarrow \pi^*$	4,44	6,0
$\pi \longrightarrow \pi^*$	6,52	7,19
$\pi \longrightarrow \pi^*$	-	9,19
$n_o \longrightarrow \pi^*$	8,05	-

Les bandes ($n_o \longrightarrow \pi^*$) de l'acétone et du formamide sont situées dans des régions du spectre facilement accessibles. On a représenté sur la figure 1 les spectres d'absorption de l'acétone et du formamide enregistrés au laboratoire sur un appareil BECKMAN DK2A. On remarque que le coefficient d'extinction molaire de l'acétone est faible, surtout vis à vis du formamide : $\mathcal{E}_{acétone} = 17\ M^{-1}\ l.\ cm^{-1}$, $\mathcal{E}_{formamide} = 600\ M^{-1}\ l.\ cm^{-1}$, et que l'énergie

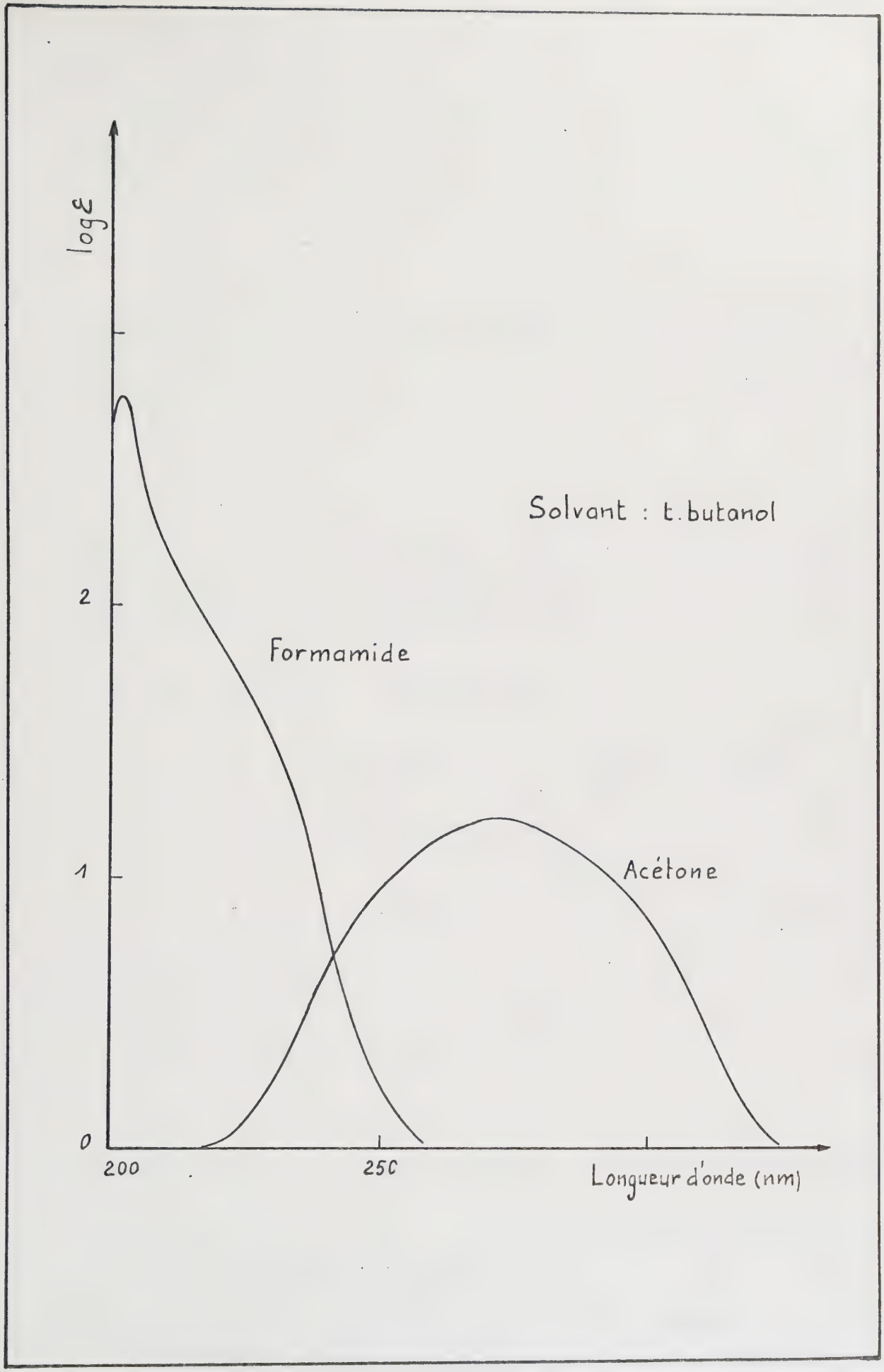


Figure 1. Spectre d'absorption ultra-violet du formamide et de l'acétone.

de la transition ($n_o \longrightarrow \pi^*$) du formamide est relativement élevée. On sait en effet (14,15) que des substituants capables de donner par résonance des électrons au système π du carbonyle accroissent l'énergie de la transition.

2. Etats triplets

Le spectre de phosphorescence de l'acétone est connu (16); l'énergie correspondant à l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) est de 3,5 eV (17). On sait d'autre part que le rendement en état triplet de l'acétone portée dans l'état singulet excité ($n_o \longrightarrow \pi^*$) est voisin de l'unité (18, 19).

Le diagramme énergétique de l'acétone représenté sur la figure 2 montre les positions respectives du singulet et du triplet ($no \longrightarrow \pi^*$) de cette molécule ainsi que les constantes de vitesse des différents processus ; il est également donné le rendement quantique de fluorescence Φ_f (33).

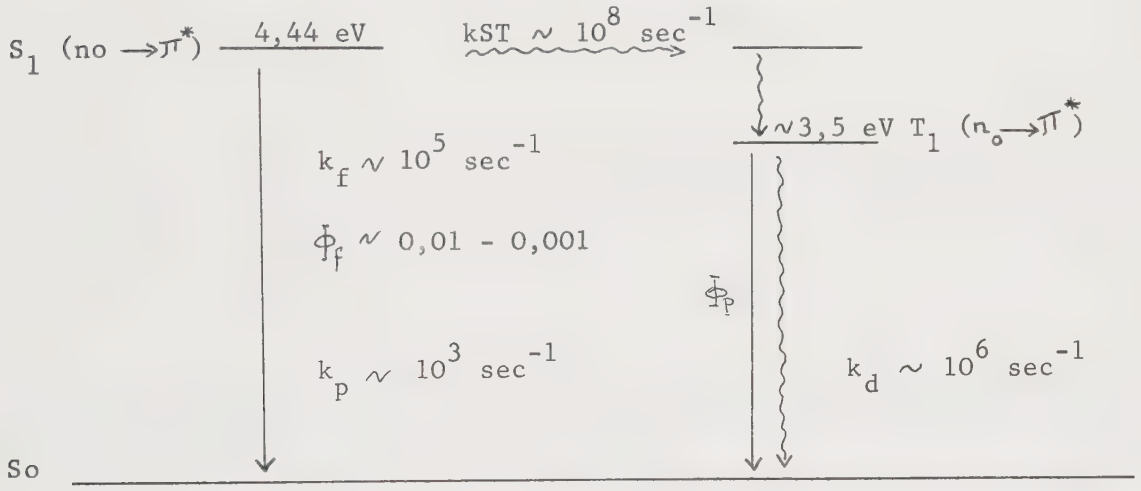


Figure 2 : Diagramme énergétique de l'acétone.

Les remarques essentielles qui concernent ce diagramme sont les suivantes :

- l'état S_1 ($no \longrightarrow \pi^*$) a une énergie relativement basse par rapport aux autres chromophores simples,

- l'état T_1 ($no \longrightarrow \pi^*$) possède une énergie relativement haute par rapport à la plupart des chromophores (seuls les dérivés simples du

benzène possèdent un triplet plus élevé en énergie) ; cette propriété permet d'utiliser les cétones aliphatiques comme sensibilisants.

Il est donc plausible de penser que l'acétone excitée est capable de transférer son énergie au formamide. Mais on ignore les énergies des niveaux triplets de ce dernier.

Ces énergies sont cependant susceptibles d'être calculées par la méthode CNDO (20) telle qu'elle a été modifiée par JAFFE et DEL BENE (21) en vue d'une utilisation plus spécifiquement spectroscopique. Les calculs ont été effectués en partant de la géométrie expérimentale de COSTAIN et DOWLING (22). Le calcul prévoit que l'état triplet le plus bas pour le formamide est un état ($n_o \longrightarrow \pi^*$) situé à 4,17 eV au-dessus de l'état fondamental.

Afin de contrôler la validité de la méthode utilisée, il a été également calcule les énergies des états triplets les plus bas de l'acétone et du propylène, énergies connues expérimentalement.

Nous avons reporté dans le tableau 2 ci-dessous les énergies des états triplets du formamide, de l'acétone et du propylène.

TABLEAU 2

Etats triplets les plus bas du formamide,
de l'acétone et du propylène

Composé	Nature de l'état triplet	Energie (eV)	
		Expérimentale	Théorique (a)
Formamide	$(n_o \longrightarrow \pi^*)$	-	4,17 (9)
Acétone	$(n_o \longrightarrow \pi^*)$	3,5 (17)	3,47 (24)
Propylène (conformation alternée)	$(\pi \longrightarrow \pi^*)$	4,2 (23)	3,44 (25)
Propylène (conformation éclipsée)	$(\pi \longrightarrow \pi^*)$		3,39 (25)

(a) Les résultats théoriques concernent la position des bandes 0,0.

L'accord entre résultats théoriques et expérimentaux semble suffisant pour pouvoir affirmer que l'énergie du triplet le plus bas du formamide est supérieure à celle du niveau correspondant de l'acétone. Dans ces conditions, l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre l'acétone excitée et le formamide peut être exclue.

C. STABILITE ET REACTIVITE DU FORMAMIDE ET DE L'ACETONE DANS L'ETAT EXCITE $(n_o \longrightarrow \pi^*)$

Toute molécule électroniquement excitée est le siège de réactions spécifiques de cet état ; lorsque le formamide et l'acétone sont amenés dans l'état $(n_o \longrightarrow \pi^*)$, (état le plus facilement accessible au photochimiste), elles deviennent le siège de réactions particulières : la photolyse et la photoréduction(*).

(*) Nous ne parlerons pas de la photocycloaddition des cétones sur les doubles liaisons, cette réaction n'ayant pas été mise en évidence lors de la photoamidation des oléfines.

1. Photolyse

A partir d'un état excité quelconque, une molécule est susceptible de se décomposer avant de retourner dans l'état fondamental. Cette décomposition, résultat de la rupture homolytique de liaisons covalentes, peut correspondre à une structure électronique prédissociative de l'état concerné ou plus simplement être due à l'absorption d'un excès d'énergie de vibration.

a - Formamide

L'étude de la photolyse du formamide à -196°C dans l'eau, par résonance paramagnétique électronique (26), montre que l'acte primaire consiste en la formation du radical carbamoyle $^{\cdot}CONH_2$, selon la réaction :

$$HCONH_2 \xrightarrow[(\lambda < 250\ nm)]{h\nu} {}^{\cdot}CONH_2 + H^{\cdot}$$

En phase gazeuse, les trois processus primaires principaux sont les suivants (27) :

$$HCONH_2 \xrightarrow{h\nu} {}^{\cdot}NH_2 + CO + H^{\cdot} \quad (\varphi = 0,35)$$

$$\longrightarrow HC\dot{O}NH + H^{\cdot} \quad (\varphi = 0,22)$$

$$\longrightarrow NH_3 + CO \quad (\varphi = 0,45)$$

Ils sont suivis des réactions :

$$H^{\cdot} + HCONH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}CONH_2 + H_2$$

$${}^{\cdot}NH_2 + HCONH_2 \longrightarrow NH_3 + \dot{C}ONH_2$$

Au laboratoire, la photolyse du formamide en solution dans le tertiobutanol à 40°C par les radiations courtes d'une lampe à moyenne pression de mercure, nous a conduits, avec un rendement quantique très faible, à la formation d'éthane-diamide $(CONH_2)_2$ d'amonniac et d'oxyde de carbone. Ces deux gaz proviennent vraisemblablement de la décomposition du radical carbamoyle produit dans le processus primaire et possédant un niveau de vibration élevé.

b - Acétone

La photolyse de l'acétone a fait l'objet de très nombreuses études en phase gazeuse (28, 29, 30). On en tire notamment des renseignements sur les cinétiques de réaction des radicaux méthyles. En phase liquide, les phénomènes observés diffèrent notablement.

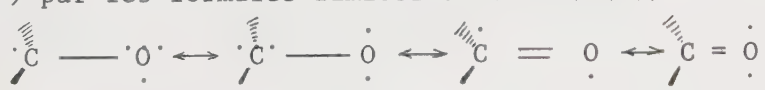
Ainsi le rendement quantique en oxyde de carbone formé par photolyse de l'acétone à 313 nm est d'environ 0,1 en phase vapeur à 0°C et voisin de 1 à 120°C, alors qu'en phase liquide à 25°C, il est d'environ 0,001 (31). On observe donc une grande inertie de l'acétone vis à vis de la photolyse en phase liquide. Cependant, si l'on irradie suffisamment longtemps, ou avec une source puissante, de l'acétone liquide, l'analyse chromatographique montre la formation d'un grand nombre de produits (32) dont les plus importants en pourcentage sont :

- l'acétaldéhyde
- le diacetone alcool $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$
- le pinacol $\left[(CH_3)_2\ COH\right]_2$
- l'acétonylacétone .

La plupart de ces composés sont issus de la photoréduction de l'acétone par elle-même (voir paragraphe suivant).

2. Photoréduction des composés carbonylés

Au cours d'une transition ($n_o \longrightarrow \pi^*$) il y a promotion d'un électron d'une orbitale non liante provenant d'un doublet libre de l'oxygène vers une orbitale antiliante de type π^*. On peut décrire une molécule carbonylée dans l'état ($n_o \longrightarrow \pi^*$) par les formules limites suivantes (33) :



WHELAND (34), KASHA (35, 36), ZIMMERMAN (37) etc... ont établi le mécanisme de cette transition et ont montré qu'au cours de l'excitation un seul électron de la paire libre est localisé sur l'oxygène. La molécule carbonylée est alors

dans un état quasi-biradicalaire et possède une réactivité analogue à celle d'un radical alkyloxy (38, 7). Ces radicaux sont connus pour leur aptitude à arracher des atomes d'hydrogène (photo-réduction) ou à se fixer sur une double liaison carbone-carbone (photocycloaddition) (39, 40).

Remarque : Le calcul CNDO appliqué à l'acétone traduit bien le fait que l'excitation ($n_o \longrightarrow \pi^*$) provoque un important transfert électronique de l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène, aux orbitales atomiques $2p_z$ de l'oxygène (P = 0,33) et $2p_z$ du carbone (P =0,63), (x y formant le plan principal de la molécule, y étant l'axe du carbonyle). Ce transfert confère une structure quasi biradicalaire au carbonyle.

Nous pouvons donc schématiser le mécanisme de photoréduction de l'acétone de la façon suivante :

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow[(\lambda \sim 300\ nm)]{h\nu} {}^1[CH_3COCH_3]\ (n_o \longrightarrow \pi^*)$$

$${}^1[CH_3COCH_3]\ (n_o \longrightarrow \pi^*) \longrightarrow {}^3[CH_3COCH_3]\ (n_o \longrightarrow \pi^*)$$

$${}^3[CH_3COCH_3]\ (n_o \longrightarrow \pi^*) + RH \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + R^\cdot$$

Dans ces équations :

${}^1[CH_3COCH_3]$ $(no \longrightarrow \pi^*)$ représente l'acétone dans l'état excité singulet $(n_o \longrightarrow \pi^*)$

${}^3[CH_3COCH_3]$ $(no \longrightarrow \pi^*)$ représente l'acétone dans l'état excité triplet $(n_o \longrightarrow \pi^*)$

RH est un donneur d'hydrogène.

La réaction de photoréduction ne se produit pas lorsqu'on est en présence d'une espèce susceptible de dépeupler le niveau triplet ($no \longrightarrow \pi^*$) de l'acétone*, confirmant ainsi que l'état réactif concerné est bien l'état triplet. Il n'y a cependant pas de raison "a priori" pour que des états singulets excités ne soient

---

* Voir l'effet de l'oxygène dans l'annexe II.

pas aussi réactifs que des états triplets (41) mais leur durée de vie est si courte qu'ils n'ont vraisemblablement pas le temps de réagir. Il est en effet nécessaire que la durée de vie du singulet excité soit supérieure à la fréquence effective de collisions avec le réactif pour que ces réactions puissent avoir lieu.

D. CONCLUSIONS

Si nous revenons au problème initial que nous avons posé, concernant le rôle de l'acétone dans la réaction de photoamidation des oléfines, il apparaît qu'une photosensibilisation (transfert d'énergie) du formamide (énergie théorique du triplet : 4,2 eV) par l'acétone excitée dans l'état triplet ($no \longrightarrow \pi^*$) [énergie du triplet : 3,5 eV (17)] est à exclure. Le mécanisme d'initiation que l'on peut retenir consisterait donc en l'arrachement de l'hydrogène formylique du formamide dans l'état fondamental par l'acétone portée dans l'état triplet ($no \longrightarrow \pi^*$) selon le schéma :

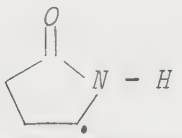
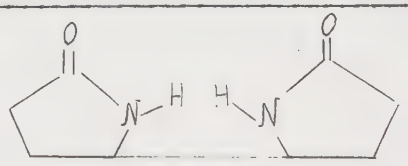
$$^3[CH_3COCH_3]\ (no \longrightarrow \pi^*) + HCONH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + \dot{C}ONH_2$$

Ce type de réaction, nommée photoréduction, est caractéristique des composés carbonylés.

N.B. : Nous avons vu plus haut que la photolyse du formamide produit des radicaux carbamoyles. On peut ainsi additionner le formamide sur les oléfines (voir l'annexe II). Dans la suite de l'étude nous nous sommes toujours placés dans des conditions où l'activation directe du formamide est impossible.

EXEMPLES DE

REACTIONS DE PHOTOREDUCTION DE L'ACETONE

ESPECE REDUCTRICE	RADICAUX FORMES (a)	PRODUITS DE REACTION
Isopropanol	$(CH_3)_2\dot{C}OH$	Pinacol
Méthanol	$\dot{C}H_2\ OH$	Glycol 2 - méthylpropanediol
Cyclohexane (42)	Cyclohexyle	Cyclohexyldimethylcarbinol dicyclohexyle
Acide phosphoreux (43)	$\dot{P}O_3\ H_2$	-
Acide bromhydrique (41)	$\dot{B}r$	-
Acide sulfhydrique (44)	$\dot{S}H$	-
Dioxanne (45)	Dioxannyle	Dioxanyldioxanne
2 - pyrrolidone (46)		

(a) Chaque radical s'accompagne de la formation du radical semi pinacol.

- II -

PHOTOLYSE DU SYSTEME ACETONE - FORMAMIDE

Il ressort de l'exposé présenté au chapitre précédent que lors de l'étape d'initiation de la réaction de photoamidation, l'acétone portée dans l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) arrache l'hydrogène lié au carbone du formamide. Cette réaction donne naissance aux radicaux carbamoyles $^{\cdot}CONH_2$ et semi-pinacols $(CH_3)_2\ ^{\cdot}COH$. Nous avons voulu connaître le devenir de ces radicaux dans un milieu dépourvu d'oléfine, ainsi que le rendement quantique de la réaction de photoréduction de l'acétone en présence de formamide, rendement que nous définissons comme étant le rapport de la quantité de radicaux $^{\cdot}CONH_2$ produits par unité de temps sur l'énergie lumineuse absorbée. Pour cela nous avons séparé et identifié les produits de la réaction entre l'acétone excitée et le formamide et avons effectué une étude cinétique sur l'un d'entre eux, l'éthane-diamide $(CONH_2)_2$.

A. RESULTATS PRELIMINAIRES - COMPOSES ISOLES.

Lorsqu'on soumet aux radiations ultra-violettes une solution d'acétone et de formamide dans le tertio-butanol, on observe la précipitation d'éthane-diamide ou oxamide sous forme de cristaux blancs. La réaction globale s'écrit :

$$2\ HCONH_2 \xrightarrow[\text{(acétone)}]{h\nu} H_2N\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\ -\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ -\ NH_2$$

éthane-diamide

La réaction se produit pour des longueurs d'onde voisines de 300 nm qui sont absorbées par l'acétone et non par le formamide. L'irradiation à 300 nm de formamide seul, transparent dans cette région du spectre ne donne lieu à aucune réaction.

Outre l'oxamide, produit facilement isolable, du fait de sa grande insolubilité dans le milieu réactionnel, on observe la formation au cours de la réaction,

des produits suivants

- amide α-hydroxyisobutyrique $(CH_3)_2C(OH)CONH_2$
- isopropanol : $(CH_3)_2$ CH OH
- acide isocyanurique, trimère de l'acide isocyanique :

$$(O = C = NH)_3$$

On trouve en annexe les conditions expérimentales d'obtention de ces composés et les quantités récupérées (annexe I). H. GROSSMANN (47) a isolé également l'amide α-carbamidoxyisobutyrique $H_2NCOOC(CH_3)_2$ $CONH_2$.

Nous n'avons pû identifier ce produit qui, s'il se forme, n'apparaît qu'en petites quantités par rapport aux composés cités plus haut. Nous n'avons pas tenu compte de ce produit dans l'établissement du modèle cinétique de la réaction de synthèse de l'éthane-diamide.

B. MODELE CINETIQUE

Si l'on admet, comme seul mécanisme de radicalisation du formamide, l'arrachement de l'hydrogène formylique par l'acétone excitée, il est aisé de dresser pour l'ensemble de la réaction le schéma réactionnel suivant (dans lequel A et F désignent pour plus de simplicité l'acétone et le formamide) :

$$^1A_o \xrightarrow{h\nu} {}^1A^* \xrightarrow{(\varphi \sim 1)} {}^3A \qquad I_a$$

$$^3A \longrightarrow {}^1A_o \qquad k_1$$

$$^3A + F \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot COH + \cdot CONH_2 \qquad k_2$$

$$2 \cdot CONH_2 \longrightarrow (CONH_2)_2 \qquad k_7$$

$$2 \cdot CONH_2 \longrightarrow F + O = C = NH \qquad k_7'$$

$$2\ (CH_3)_2\ \dot{C}\text{-}OH \rightarrow [(CH_3)_2COH]_2 \qquad k_{10}$$

$$2\ (CH_3)_2\ \dot{C}\text{-}OH \rightarrow A + (CH_3)_2CHOH \qquad k'_{10}$$

$$(CH_3)_2\dot{C}OH + \dot{C}ONH_2 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)\ CONH_2 \qquad k_{11}$$

$$(CH_3)_2\dot{C}OH + \dot{C}ONH_2 \rightarrow (CH_3)_2\ CHOH + O = C=NH \qquad k'_{11}$$

I_a est l'intensité absorbée par unité de volume et de temps. Le rendement quantique de la réaction d'excitation de l'acétone en état triplet a été pris égal à 1 en accord avec les résultats de BORKMAN et KEARNS (18).

Ce schéma permet de rendre compte, de façon simple de l'apparition de tous les produits identifiés de la réaction, par dimérisation ou dismutation des deux radicaux formés au cours de la réduction de l'acétone excitée par le formamide.

En admettant un tel schéma de réaction et en se plaçant dans l'hypothèse d'un état quasi-stationnaire pour les concentrations en acétone excitée ^3A et radicaux libres, on aboutit, pour ces espèces métastables de courte durée de vie aux concentrations suivantes :

$$\left[{}^3A\right] = \frac{I_a}{k_1 + k_2 \left[F\right]}$$

$$\left[(CH_3)_2\ \dot{C}OH\right] = \left[\frac{k_7 + k'_7}{k_{10} + k'_{10}}\right]^{1/2} \times \left[\dot{C}ONH_2\right]$$

et

$$\left[\dot{C}ONH_2\right] = \left[\frac{k_2 \left[{}^3A\right] \left[F\right]}{(k_7 + k'_7) + (k_{11} + k'_{11})\left[\frac{k_7 + k'_7}{k_{10} + k'_{10}}\right]^{1/2}}\right]^{1/2}$$

Dans ces conditions, la vitesse locale(*) de formation d'éthane-diamide $(CONH_2)_2$, produit essentiel de la réaction, s'écrit (on néglige la consommation très faible du formamide, cf. résultats expérimentaux) :

$$v_{ox} = \alpha \frac{k_2 [F]}{k_1 + k_2 [F]} \cdot I_a \qquad [1]$$

avec :

$$\alpha = \frac{k_7}{(k_7+k'_7) + (k_{11}+k'_{11}) \left[\frac{k_7 + k'_7}{k_{10}+ k'_{10}}\right]^{1/2}}$$

v_{ox} est la vitesse locale de formation de l'oxamide. Cette grandeur varie dans le milieu réactionnel ; elle est directement reliée à la valeur de l'intensité absorbée dans chaque élément de volume. Nous mesurons non pas la vitesse locale d'apparition de l'oxamide mais la production globale dans le volume réactionnel. Nous devons donc, pour exprimer la cinétique globale instantanée de la réaction, intégrer l'expression [1] donnant la vitesse locale, sur le volume V du réacteur photochimique ; pour une longueur d'onde donnée λ , la production d'oxamide par unité de temps sera donnée par l'expression :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{ox}^{\lambda} = \int_V \alpha \frac{[F]}{\frac{k_1}{k_2} + [F]} \cdot I_a \, dv \qquad [2]$$

On estime, pour le calcul, [F] constant dans tout le volume.

L'étude est effectuée dans un réacteur cylindrique équipé d'une source linéaire coaxiale (voir la figure 35 de l'annexe 1). Pour un tel système, si l'on admet que l'émission des photons se fait de façon exclusivement radiale, l'intensité totale absorbée dans le volume réactionnel est donnée par l'expression :

$$I_a^{\lambda} = \frac{W_\lambda}{2\pi r L} \varepsilon_\lambda [A] \exp\left[- (r - r_o) \varepsilon_\lambda [A] \right] \quad [30]^{(**)}$$

dans laquelle W_λ désigne la puissance lumineuse utile de la lampe et ε_λ le coefficient d'extinction molaire de l'acétone à la longueur d'onde λ ; r_o le rayon du porte-lampe, L la longueur de la lampe et [A] la concentration en acétone.

(*) - Les notions de vitesses locales et moyennes (ou globales) sont introduites dans la deuxième partie de ce mémoire.

(**) - Relation établie dans la deuxième partie de ce mémoire.

L'élément différentiel de l'intégrale [2] vaut dans ce cas :

$$dV = 2\pi L\, r\, dr$$

L'intégration de l'expression [2] sur le volume du réacteur donne la vitesse de production à la longueur d'onde λ ; soit :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{ox}^{\lambda} = \alpha \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]} W_\lambda \left\{1 - \exp\left[-(r_1 - ro)\ \varepsilon_\lambda\ [A]\right]\right\} \quad [3]$$

r_1 désigne le rayon du réacteur. On obtient cette vitesse en moles par unité de temps.

En pratique il faut tenir compte des différentes radiations émises par la source.

Le spectre d'émisssion de la source lumineuse utilisée (lampe HANOVIA 450 W) se présente sous la forme de raies (voir annexe IV). L'acétone absorbe les raies échelonnées de 313 nm à 265,2 nm dans les conditions retenues pour l'expérience.

Pour des motifs de simplification, nous avons effectué les approximations suivantes :

- chaque raie émise est supposée monochromatique,
- le rendement quantique primaire est identique à chaque longueur d'onde ; pour chaque photon absorbé, une molécule d'acétone est portée dans l'état triplet (n_o, $\pi\pi^*$).

Localement, les contributions des radiations s'additionnent ; par unité de volume on obtient :

$$(I_a)_g = \sum_{\lambda} (I_a^{\lambda})$$

Dans ces conditions, nous voyons que la vitesse de production globale d'oxami-

de en lumière polychromatique est obtenue en faisant la somme des productions pour chaque raie, soit :

$$\left(\frac{\overline{dP}}{dt}\right)_{ox} = \sum_{\lambda} \left(\frac{dP}{dt}\right)^{\lambda}_{ox} = \alpha \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]} \sum_{\lambda} W_{\lambda} \left\{ 1 - \exp \left[-(r_1 - r_o) \varepsilon_{\lambda} [A] \right] \right\} \quad [4] \ (*)$$

Remarque :

La vitesse moyenne, en moles par unité de volume et de temps s'exprime :

$$\frac{d\,[Ox]}{dt} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} \left(\frac{dP}{dt}\right)^{\lambda}_{ox} \qquad [5]$$

V étant le volume du réacteur
et [Ox] la concentration moyenne en oxamide.

Pour connaître la quantité d'oxamide produite à un instant t, on intègre la relation [5] par rapport au temps. On suppose pour cela que l'état stationnaire est indépendant du nombre de photons absorbés au cours du temps.

Les paramètres variant avec le temps sont ici les concentrations en formamide et en acétone. On peut estimer avec une très bonne approximation pour les courtes durées d'irradiation que ces concentrations restent constantes, du fait du faible taux de conversion de ces produits.

On obtient alors :

$$(P_{ox})_t = \alpha t \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]} \sum_{\lambda} W_{\lambda} \left\{ 1 - \exp \left[- (r_1 - r_o) [A] \right] \right\} \quad [6]$$

Si le modèle proposé est correct, la production d'oxamide varierait donc :

- de façon linéaire avec le temps et l'intensité absorbée (qui dépend de la concentration en acétone),
- de façon hyperbolique avec la concentration en formamide.

(*) - Pour l'utilisation de cette formule, les ε_{λ} donnés dans le tableau 3 plus loin sont à multiplier par 2,3026.

On pourrait, également, montrer que les productions des 4 autres composés de la réaction sont proportionnelles à celle de l'éthane-diamide et varient donc de la même manière avec les trois seuls paramètres de cette réaction.

Remarque : Ce calcul ne tient pas compte de l'effet de diffusion dans le milieu réactionnel des espèces excitées électroniquement et des radicaux. La façon dont ces espèces diffusent est liée à leur durée de vie ; nous avons estimé que cette dernière était trop brève pour avoir un effet notable. Dans l'annexe III (p.244) on a calculé la vitesse de diffusion de l'acétone excitée dans le milieu réactionnel.

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Conditions expérimentales

a - Le réacteur cylindrique (de volume utile égal à 200 cm3) et le porte-lampe utilisés au cours de ce travail sont décrits dans l'annexe I (page 187) (paragraphe c).

b - En raison du faible rendement quantique en éthane-diamide on a utilisé une source à forte émission dans l'ultra-violet et l'on a ainsi adopté une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (HANOVIA type L69 A) de puissance électrique égale à 450 W. Les radiations émises par cette lampe couvrent le proche infrarouge, le visible et l'ultra-violet. Compte tenu de la nature du filtre liquide circulant dans le porte-lampe (voir plus loin) seule la partie du spectre comprise entre 265,0 et 313,0 nm est utilisée, et dans cet intervalle, on dispose de $1,468.\ 10^{-3}$ E. mn^{-1}. (cf. Tableau 3).

TABLEAU 3

Distribution des photons utilisés

Longueur d'onde (en nm)	Puissance utile de la lampe (en 10^{-4} E, mn^{-1}) (*)	$\varepsilon_{Acétone}$(**)
313,0	6,309	2,0
302,5	3,321	5,3
296,7	1,893	7,2
289,4	0,664	11,6
280,4	0,963	15,4
275,3	0,266	16,0
270,0	0,332	16,2
265,2	0,930	15,5

(*)Puissance utile déterminée par actinométrie (voir annexe I).

(**)Valeurs déterminées par spectrophotométrie pour des solutions d'acétone dans le tertiobutanol.

c - L'acétone qui est ici l'initiateur photochimique, présente son premier système d'absorption entre 313 et 260 nm (bande $n_o \longrightarrow \pi^*$). Au-dessous de 260 nm, le formamide présente une forte bande d'absorption dont le maximum se situe aux environs de 200 nm et il est donc important d'éliminer les radiations susceptibles d'être absorbées par le formamide pour deux raisons :

- l'excitation de la molécule de formamide lui donne une structure biradicalaire réactive (9),
- l'acétone absorbe les radiations inférieures à 250 nm. On a alors un partage des photons absorbés par le formamide et l'acétone, ce qui complique la détermination de l'intensité absorbée par cette dernière.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a fait circuler dans la gaine de réfrigération du porte-lampe une solution à 70 % de formamide dans l'eau ce qui

permet d'arrêter les radiations gênantes. On a déterminé au spectrophotomètre la concentration optimale en formamide. L'eau est utilisée comme solvant car elle permet, d'une part, de conserver le spectre du formamide stable au cours du temps (ce qui n'est pas le cas du formamide pur) et, d'autre part, d'avoir un liquide suffisamment fluide pour que sa circulation se fasse facilement dans la gaine de réfrigération. Dans ces conditions, seules sont transmises au liquide réactionnel les radiations supérieures à 265,2 nm (les radiations comprises entre 265,2 et 313 nm sont exclusivement absorbées par l'acétone).

d - Le débit du filtre liquide permet de maintenir le milieu réactionnel à 40°C.

e - Les réactifs utilisés (formamide et acétone) ainsi que le solvant, (tertiobutanol : les impératifs qui ont guidé le choix du solvant sont développés lors de l'étude expérimentale de la réaction de photoamidation) sont tous de qualité "purissimum" ; la lampe n'est introduite allumée qu'après un dégazage complet de la solution.

f - Après irradiation, l'éthane-diamide formée est recueillie par filtration de la solution.

2. Production d'éthane-diamide

a - En fonction de $[F]$ et t

Pour une concentration de 0,953 mole/litre en acétone, les productions d'éthane-diamide sont reportées sur la figure 3 (graphiques1 et 2) et sur le tableau 4 à double entrée. En accord avec ce que permettrait de prévoir le modèle cinétique proposé, on constate que dans les intervalles de variation considérés, la production d'oxamide varie de façon linéaire avec le temps d'irradiation et de façon hyperbolique avec la concentration en formamide.

Toutefois, une analyse plus détaillée des résultats expérimentaux montre que pour des temps d'irradiation supérieurs à 40 minutes, les productions en fonction du temps s'écartent de la linéarité. Ceci peut s'expliquer par le fait de la précipitation abondante de l'éthane-diamide au sein du milieu réactionnel ; de plus des adhérences de l'oxamide se produisent sur le porte-lampe et absorbent les radiations.

TABLEAU 4

Ethane-diamide produit en fonction du temps de la concentration en formamide

[F] ($M.l^{-1}$) \ t (minute)	ETHANE-DIAMIDE PRODUIT (x 10^3M)						
	15	20	25	30	35	40	50
1,26	1,11	1,24	1,775	1,935	2,175	2,51	2,695
2,520	1,55	2,025	2,53	3,02	3,15	3,78	4,34
5,040	2,035	2,78	3,23	3,98	4,63	4,97	6,23
7,56	2,145	2,915	3,70	3,75	4,79	6,00	—
10,08	2,24	3,06	3,75	4,51	4,77	5,83	—

b - En fonction de l'intensité absorbée globale

Afin de faire varier ce paramètre nous avons modifié l'absorbance du milieu réactionnel, absorbance reliée à la concentration en acétone, d'après la relation [6] :

$$(I_a)_g = \sum_{\lambda} W_{\lambda} \left\{ 1 - \exp \left[- (r_1 - r_o)\ \varepsilon_{\lambda}\ [A] \right] \right\}$$

Nous mesurons donc pour cette étude, la production en oxamide en fonction de la concentration en acétone. Soulignons ici que dans les conditions retenues pour l'expérience, la variation de ce paramètre n'entraîne qu'un changement d'état physique (absorption), à l'exclusion de toute modification chimique. On a reporté dans le tableau 5 suivant, les productions d'éthane-diamide (pour t = 20 mn

$[F] = 5{,}04\ Ml^{-1}$ et $r_1 - r_o = 0{,}75$ cm) en fonction de l'intensité absorbée $(I_a)_g$; elle est calculée, en fonction de la concentration en acétone, suivant le modèle donné précédemment. Les variations, respectivement en fonction de la concentration en acétone et en fonction de I_a sont représentées graphiquement sur la figure 3 (graphiques 3 et 4).

TABLEAU 5

Production d'éthane-diamide en fonction de $(I_a)_g$

Acétone ($M.l^{-1}$)	$(I_a)_g$ (calculée) ($E.\ mn^{-1}$)	$(CONH_2)_2$ (M)
0,034	$4{,}094 \cdot 10^{-4}$	$0{,}49 \cdot 10^{-3}$
0,068	6,572 "	1,13 "
0,102	8,201 "	1,49 "
0,136	9,379 "	1,83 "
0,170	10,255 "	1,99 "
0,204	10,938 "	2,02 "
0,238	11,485 "	2,22 "
0,272	11,932 "	2,20 "
0,306	12,304 "	2,34 "
0,341	12,625 "	2,24 "
0,682	14,138 "	2,48 "
0,953	14,508 "	2,78 "
1,362	14,686 "	2,69 "
2,043	14,738 "	2,62 "
2,724	14,743 "	2,60 "

Ici encore, l'accord avec le modèle cinétique est très satisfaisant puisque l'on constate une proportionnalité entre la production d'éthane-diamide et l'intensité absorbée.

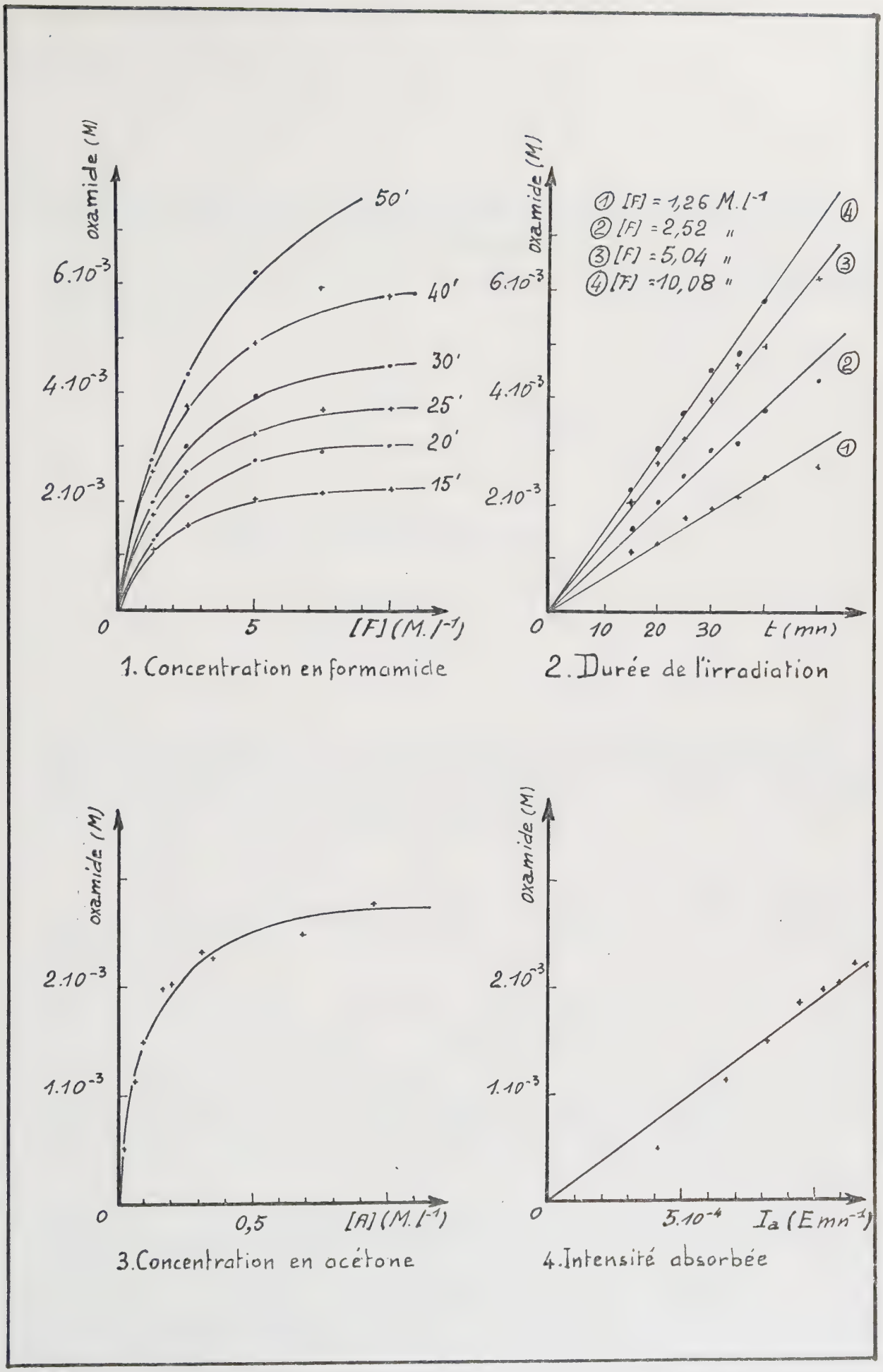


Figure 3 . Production d'ethane-diamide en fonction de différents paramètres

D. RENDEMENT QUANTIQUE DE PHOTOREDUCTION DE L'ACETONE PAR LE FORMAMIDE

Ce rendement relie la vitesse de formation des radicaux $\cdot CONH_2$ formés dans la réaction de photoréduction de l'acétone, à l'intensité lumineuse absorbée, par la relation :

$$\frac{d\left[\cdot CONH_2\right]}{dt} = I_a \varphi_2$$

Le modèle développé précédemment montre que :

$$\varphi_r = \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]} \qquad [7]$$

Ce rendement quantique est donc fonction de la concentration en formamide et varie hyperboliquement avec cette dernière. Pour le calculer il est nécessaire de connaître le rapport des constantes k_1/k_2.

Le modèle cinétique permet de calculer la production d'éthane-diamide par la relation :

$$\left[P_{ox}\right]_t = \alpha \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]} (I_a)_g \, t$$

et les diverses mesures expérimentales ont confirmé les variations linéaires par rapport à $(I_a)_g$ et t, hyperboliques par rapport à $[F]$.

Partant donc de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, soit :

$$\left[P_{ox}\right]_t = f\left\{(I_a)_g, \quad [F] \, , \quad t\right\}$$

et de la formule précédente, nous avons calculé les coefficients et k_1/k_2 tels qu'ils satisfassent au mieux le critère des moindres carrés. On a utilisé un programme d'ajustement non linéaire (48).

On obtient ainsi :

$$= (0{,}1257 \pm 0{,}0008)$$

$$k_1/k_2 = (2{,}16 \pm 0{,}01)\ \text{M.}\ 1^{-1}$$

l'écart type étant inférieur à 2.10^{-4}.

Nous avons reporté dans l'annexe II les productions d'éthane-diamide recalculées à partir des valeurs de et de k_1/k_2 en fonction des différents paramètres. On constate que l'accord avec les résultats expérimentaux est bon.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer le rendement quantique de photo-réduction de l'acétone par le formamide. On a reporté dans le tableau 6 ce rendement $_r$ calculé pour différentes concentrations en formamide. On constate qu'il dépend fortement de la concentration en formamide et tend vers 0,95 pour un milieu entièrement composé de formamide(*).

(*) *Nous supposons ici que le solvant n'a aucun effet. Ce qui n'est sans doute pas le cas. (49, 50, 51). Nous négligeons également l'effet de solvant sur la transition* ($n_o \longrightarrow \pi^*$) *(31, 52).*

TABLEAU 6

Rendement quantique de photoréduction de l'acétone

Concentration en formamide ($M.l^{-1}$)	Rendement quantique φ_r
1,26	0,368
2,52	0,538
5,04	0,700
7,56	0,778
10,08	0,823
22,5	0,950

Ce résultat tend à confirmer :

- que l'on a bien un excellent rendement en acétone excitée triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$),
- qu'en présence de grandes concentrations en formamide, l'acétone dans cet état montre une grande spécificité pour la réaction de photoréduction.

REMARQUE 1 :

Le rendement quantique global en éthane-diamide est fonction de [F] selon :

$$\Phi_{ox} = 0,1257 \times \frac{[F]}{2,16 + [F]}$$

Pour $[F] = 5,04\ M.l^{-1}$, *on trouve, par simple application de la formule précédente :*

$$\Phi_{ox} = 0,088$$

en accord avec la valeur $\Phi_{ox} = 0,094$ *que l'on peut tirer des valeurs expérimentales consignées dans le tableau 2.*

REMARQUE 2 :

. Validité de l'approximation : $k_{11} = \sqrt{k_7\ k_{10}}$

On admet généralement que la vitesse de recombinaison des radicaux d'espèces différentes est intermédiaire entre celles des radicaux de même espèce (53). Nous avons fait une telle approximation lors de l'étude cinétique de la réaction de photoamidation des oléfines.

Nous pouvons illustrer l'imprécision de cette approximation dans l'étude cinétique de la production d'éthane-diamide. Si nous omettons dans le modèle les réactions de dismutation, de constantes de vitesse k'_7, k'_{10} *et* k'_{11} *la vitesse locale de production d'oxamide prend alors la forme :*

$$\upsilon_{ox} = \frac{k_7}{k_7 + k_{11}\sqrt{\frac{k_7}{k_{10}}}} \times \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]}$$

et le traitement mathématique attribue évidemment à α *la même valeur que précédemment, soit :*

$$\alpha = 0{,}1257$$

Par contre, si l'on estime que la constante de recombinaison k_{11} *des deux radicaux carbamoyles et semi-pinacol est la moyenne géométrique des constantes* k_{10} *et* k_7 *de recombinaison des radicaux entre eux selon :*

$$k_{11} = \sqrt{k_7\ k_{10}}$$

On constate que α *prend la valeur 0,5 qui est fort éloignée de la valeur déterminée précédemment.*

E. CONCLUSIONS

L'étude expérimentale de la photolyse du système acétone-formamide met en évidence le rôle del'acétone dans la réaction de photoamidation des oléfines. L'acte primaire de la réaction consiste en la photoréduction de l'acétone portée dans l'état triplet par le formamide selon le processus :

$$CH_3\ CO\ CH_3 \longrightarrow {}^1\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \rightarrow \pi^*)} \xrightarrow{(\varphi \sim 1)} {}^3\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \rightarrow \pi^*)}$$

$${}^3\left[CH_3\ CO\ CH_3\right]_{(n_o \rightarrow \pi^*)} + HCONH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}CONH_2 + (CH_3)_2\ {}^{\cdot}COH$$

Les radicaux créés (carbamoyle et semi-pinacol) se recombinent, en l'absence d'oléfine, pour donner différents composés dont :

- l'éthane-diamide
- l'amide α-hydroxyisobutyrique
- l'isopropanol
- l'acide isocyanurique

Une étude cinétique menée sur l'éthane-diamide a conclu en la validité du modèle proposé et une analyse mathématique des résultats expérimentaux permet de calculer le rendement quantique de la réaction de photoréduction

de l'acétone par le formamide. Cette étude révèle qu'en présence de grandes concentrations en formamide l'acétone portée dans l'état triplet montre une grande spécificité pour la réaction de photoréduction,

$$(\text{pour} \quad [F] = 10{,}08 \ M.l^{-1}, \ \varphi_r = 0{,}823).$$

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS D'ADDITION RADICALAIRES SUR LES OLEFINES

I. Généralités sur les mécanismes spécifiques des réactions d'addition radicalaires sur les oléfines.

II. Cas particulier de l'initiation photochimique.

Avant de nous pencher sur le problème particulier et complexe de la cinétique formelle de l'amidation des oléfines photoinitiée par l'acétone, nous avons jugé utile de passer en revue les mécanismes spécifiques des réactions d'addition radicalaires sur les oléfines et d'en définir les implications cinétiques. Ceci simplifiera d'autant l'interprétation des résultats expérimentaux concernant l'amidation.

Une mention spéciale est faite dans cette étude à l'initiation photochimique. Ce mode d'activation impose un traitement cinétique qui doit tenir compte de la non uniformité de l'initiation dans le milieu réactionnel. Des considérations de cet ordre n'ont, semble-t-il été abordées que rarement et uniquement dans le cas d'études de génie chimique (54 - 65). Nous avons estimé que ce qui est vrai sur le plan photochimique pour de grands réacteurs industriels l'est également dans le cas d'une étude plus fondamentale et permet une interprétation fine des résultats expérimentaux.

Ceci nous amène donc à préciser la notion d'intensité absorbée I_a et à savoir la définir en fonction des différents paramètres d'après la loi de Beer, à savoir :

- la puissance de la source lumineuse,
- le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce absorbante,
- la géométrie du réacteur.

Nous faisons ainsi le point sur une grandeur spécifique, I_a, qui intéresse le photochimiste. A travers cette grandeur nous pouvons définir les vitesses de réaction locales et les vitesses globales (ou moyennes). Par là-même nous connaissons la vitesse de production dans un réacteur photochimique.

Il faut souligner que la connaissance de I_a nous a permis, dans le cas de réactions sensibilisées, d'interpréter l'effet de la concentration en photosensibilisant (ou en photoinitiateur) sur les vitesses des réactions, qu'elles soient ou non en chaîne. Nous avons pu de même tenir compte de la polychromaticité des sources utilisées en photochimie.

- I -

GENERALITES SUR LES MECANISMES SPECIFIQUES DES REACTIONS D'ADDITION RADICALAIRES SUR LES OLEFINES

A. LA REACTION EN CHAINE D'ADDITION

Une réaction en chaîne d'addition sur une oléfine peut se représenter par la séquence suivante de réactions élémentaires :

(a) $AB \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$ (initiation)

(b) $A^{\cdot} + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}HCH_2A \ (R^{\cdot}_1)$ (propagation de la chaîne)

(c) $R\dot{C}HCH_2A + AB \longrightarrow RCHCH_2\text{-}A + A^{\cdot}$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad B$

B est le plus souvent un atome d'hydrogène. Le radical $A^{\cdot}$, régénéré par la réaction (c) reconduit la réaction d'addition(b) sur une autre molécule d'oléfine. Si aucune réaction de terminaison n'intervient on assiste à une réaction en chaîne infinie. Dans les autres cas, on peut observer les ruptures quadratiques suivantes :

(d) $A^{\cdot} + A^{\cdot} \longrightarrow$

(e) $A^{\cdot} + B^{\cdot} \longrightarrow$ produits non radicalaires

(f) $A^{\cdot} + R^{\cdot}_1 \longrightarrow$

etc...

La réaction (a) représente l'étape d'initiation de la chaîne.
On peut induire la transformation de AB en radicaux libres $A^{\cdot}$ et $B^{\cdot}$ de deux

façons :

- par attaque de ce réactif par les radicaux issus de la décomposition homolytique d'un initiateur radicalaire (peroxyde organique),
- au moyen de radiations, en particulier les radiations ultra-violettes. On connaît trois processus :

. la photolyse directe selon

$$AB \xrightarrow{h\upsilon} (AB)^{*} \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

. la photosensibilisation, que l'on peut schématiser de la façon suivante :

$$S \xrightarrow{h\upsilon} (S)^{*}$$

$$(S)^{*} + AB \longrightarrow S + (AB)^{*}$$

$$(AB)^{*} \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

(S est le sensibilisant)

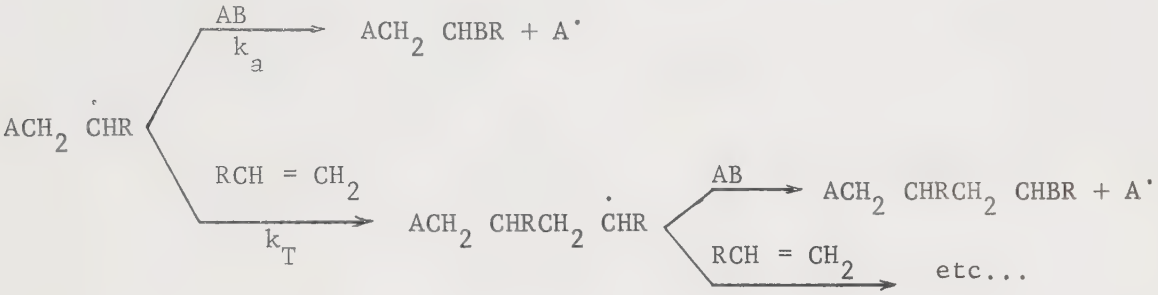
- la photoinitiation dont on a pu étudier un exemple avec la photolyse du système acétone-formamide (1er partie).

Les étapes importantes qui conditionnent la vitesse de formation du produit d'addition sont les réactions (b) et (c). La vitesse globale de réaction et la longueur de chaîne cinétique (nombre de molécules produites par molécule d'initiateur) dépendent des trois étapes ci-dessus. On peut contrôler la vitesse d'initiation par le choix d'un initiateur convenable, la température, le nombre de photons, etc... Mais il n'est pas possible de contrôler de façon directe la vitesse des réactions de rupture de chaîne qui imposent une limitation très importante au déroulement de la réaction.

Les réactions biradicalaires (réactions d à f) ont presque toujours de très grandes constantes de vitesse (environ 10^7 1/mole/sec) (66), ce qui a pour conséquences de réduire l'intervalle de temps entre l'initiation et la terminaison.

1. Télomérisation

L'addition radicalaire décrite dans la séquence (b-f) peut être sujette à des réactions concurrentes interférant avec la chaîne désirée. La plus importante est l'amorce de la polymérisation de l'oléfine. En pratique, la réaction (c) est toujours en compétition avec l'addition du radical $R_1^{\cdot}$ dérivé de l'oléfine sur une autre molécule d'oléfine.



On obtient ainsi des télomères, composés qui sont branchés.

L'importance de la formation de télomères peut être estimée quantitativement en introduisant la constante de transfert C, qui exprime la compétition entre les 2 réactions auxquelles peut participer le radical ACH_2 $\dot{C}HR$. A chaque instant, nous avons en effet :

$$\frac{\mathcal{V}_{(ACH_2\ CHBR)}}{\mathcal{V}_{(\text{télomères})}} = \frac{k_a\ [AB]}{k_T\ [RCH{=}CH_2]} = C_1 \cdot \frac{[AB]}{[RCH = CH_2]}$$

C_1 est la première constante de transfert impliquant la réaction d'un radical $^{\cdot}R_1$ contenant seulement une unité oléfinique. Si elle est supérieure à l'unité on obtient de bons rendements en composés d'addition 1:1 lorsqu'on travaille avec un léger excès de AB. Si C est très inférieure à 1 (comme c'est le cas dans la réaction d'amidation), on peut avoir également des rendements convenables en travaillant avec des rapports AB/oléfine très grands ou en ajoutant lentement l'oléfine durant la réaction ; mais les chaînes cinétiques sont courtes et il faut de grandes quantités d'initiateur.

2. Attaque Allylique sur l'oléfine

Une autre perturbation peut intervenir dans la séquence des réacteurs (b-f) ; au lieu de l'addition radicalaire de $A^{\cdot}$ sur l'oléfine, on peut observer un déplacement radicalaire entre $A^{\cdot}$ et l'oléfine. L'attaque de l'hydrogène allylique est due à la stabilisation par résonance du radical résultant :

$$A^{\cdot} + CH_2 = CHCH_2R \xrightarrow{k_{allyl}} CH_2 = \dot{C}HCHR + AH$$

$$A^{\cdot} + CH_2 = CHCH_2R \xrightarrow{k_a} A\dot{C}H_2CHCH_2R$$

L'attaque allylique prend une grande importance lorsque le radical formé sur l'oléfine est très fortement stabilisé par résonance.

Ce type de réaction est très fréquent avec les oléfines cycliques : cyclohexène, cyclododécène, etc...

Ces attaques allyliques interrompent les chaînes cinétiques et abaissent le rendement global en produit d'addition. Le radical allylique, qui est très stable, ne réagit pas avec A-B et s'accumule dans le milieu pour disparaître par couplage bimoléculaire ou par des réactions de dismutation.

B. ETUDE CINETIQUE FORMELLE DES REACTIONS EN CHAINE

Afin d'évaluer l'influence des différentes réactions secondaires sur la cinétique d'une réaction en chaîne linéaire, nous avons effectué une étude cinétique(*) formelle des réactions suivantes :

- réaction en chaîne linéaire,
- réaction en chaîne comportant une télémorisation,
- réaction en chaîne comportant une attaque allylique,
- cas général d'une réaction en chaîne accompagnée de télomérisation et de substitution allylique.

Dans chacun des cas considérés, seront présentées les relations donnant la vitesse de consommation de l'oléfine et sa concentration à un instant donné, en fonction des paramètres, ainsi que la vitesse de formation du produit d'addition. Nous considèrerons seulement la variation de deux paramètres significatifs : la concentration initiale en oléfine et le temps.

1 - Réaction en chaine linéaire.

Modèle :

$AB \longrightarrow$	$A^\circ + B^\circ$	(V_i)	initiation	
$A^\circ + D \longrightarrow$	AD°		propagation	k_3
$AD^\circ + AB \rightarrow$	$ADB + A^\circ$			k_4
$2A^\circ \longrightarrow$	$(A)_2$		rupture	k_7 (**)

V_i est la vitesse de la réaction d'initiation.

(*) - *L'étude est effectuée dans l'hypothèse d'un état stationnaire pour les radicaux libres. On néglige la disparition du réactif AB, généralement utilisé en grand excès.*

(**) - *Les constantes k_7 de rupture contiennent implicitement le facteur 2 sachant que : $2A^\circ \longrightarrow (A)_2$. Cette remarque est valable pour les autres constantes de rupture quadratique.*

A˙ et AD˙ sont les radicaux libres porteurs de chaîne

D est l'oléfine - CH = CH -

ADB est le produit d'addition 1 : 1

a - Vitesse de disparition de l'oléfine

En vertu de ce schéma, si l'on mesure le taux de disparition de l'oléfine en présence d'un grand excés de réactif AB, on voit que sa vitesse de disparition est du premier ordre par rapport à sa concentration, soit :

$$-\frac{d\,[D]}{dt} = \alpha\, D$$

avec $\alpha = k_3 \sqrt{\frac{V_1}{k_7}}$ [8]

Au voisinage de l'origine cette vitesse s'écrit :

$$\left\{ \frac{d\,[D]}{dt} \right\}_{t=0} = \alpha\, [D]_o$$

avec $[D]_o$ concentration initiale en oléfine

et nous voyons qu'elle varie linéairement avec la concentration initiale en oléfine (voir figure 4 graphique I, courbe 1).

b - Concentration en oléfine à un instant t

Intégrée par rapport au temps, la relation [8] devient :

$$[D]_t = [D]_o \exp(-\alpha t) \qquad [9]$$

Cette dernière relation montre qu'en fonction du temps, la concentration en oléfine décroît exponentiellement ; une conséquence de ce fait est que les temps de demi-réaction sont identiques quel que soit $[D]_o$. Ceci est représenté sur la figure 4, graphique III.

c - Vitesse de formation du produit d'addition

Cette vitesse s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{d\left[ADB\right]}{dt} = \alpha \left[D\right] \qquad [10]$$

Ce modèle implique :

- la linéarité de la vitesse initiale par rapport à $\left[D\right]_o$ (voir la figure 4, graphique II, courbe 1),
- un rendement chimique de cent pour cent par rapport à l'oléfine,
- une vitesse de formation proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'initiation, d'après :

$$\alpha = k_3 \sqrt{\frac{V_i}{k_7}}$$

REMARQUE :

L'intégration par rapport au temps de l'expression 10 donne la concentration en produit d'addition à un instant donné :

$$\left[ADB\right]_t = \left[D\right]_o \left[1 - exp\ (-\alpha\ t)\right]$$

2 - Réaction en chaîne comportant une télomérisation

Modèle :

$AB \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$	(V_i)	initiation		
$A^{\cdot} + D \longrightarrow AD^{\cdot}$		propagation		k_3
$AD^{\cdot} + AB \longrightarrow ADB + A^{\cdot}$				k_4
$AD^{\cdot} + D \longrightarrow AD_2^{\cdot}$		télomérisation		k_5
$AD_2^{\cdot} + AB \longrightarrow AD_2B + A^{\cdot}$				k_6
$2\ A^{\cdot} \longrightarrow (A)_2$		rupture		k_7

AD_2B est dit télomère 2-1 .

Le radical porteur de chaîne AD° se fixe sur l'oléfine, de la même manière que A°. Cette réaction, tout à fait générale, est fonction du rapport k_4/k_5, constante de transfert précédemment introduite. Cette constante exprime la tendance d'une oléfine à polymériser.

a - Vitesse de disparition de l'oléfine.

Cette fois la vitesse de disparition de l'oléfine n'obéit plus à un ordre donné, et son expression analytique se complique, du fait de la concurrence des réactions 4 et 5 :

$$-\frac{d[D]}{dt} = \alpha[D]\left[1 + \frac{k_5[D]}{k_4[AB] + k_5[D]}\right] \qquad [11]$$

On peut observer l'allure de la variation de cette vitesse au voisinage de l'origine en fonction de la concentration en oléfine sur la figure 4, graphique I, courbe 2. La concavité de la courbe est tournée vers l'axe des vitesses, ce qui implique une accélération de cette vitesse à mesure que $[D]_o$ croît.

b - Concentration en oléfine à un instant t

Il est impossible d'intégrer par rapport au temps l'expression donnant la vitesse de consommation de l'oléfine et d'obtenir la concentration en oléfine à un instant donné en fonction des paramètres de la réaction :

$$[D]_t = M^2 + M\sqrt{M^2 + \beta} \qquad [12]$$

avec :

$$M = \frac{[D]_o}{\sqrt{2\,[D]_o + \beta}} \exp(-\alpha t)$$

et :

$$\beta = \frac{k_4}{k_5}[AB]$$

Cette relation implique une décroissance des temps de demi-réaction à mesure que la concentration initiale en oléfine augmente ; cette variation est représentée graphiquement sur la figure 4, graphique IV.

- vitesse de formation du produit d'addition :

Le modèle fournit l'expression suivante :

$$\frac{d[ADB]}{dt} = \frac{k_4[AB]}{k_4[AB] + k_5[D]} \alpha [D] \qquad [13]$$

qui suppose :

- une vitesse initiale constamment croissante en fonction de la concentration initiale en oléfine ainsi que le montre la figure 4, graphique II courbe 2.

On voit que la concavité de la courbe est tournée vers l'axe des concentrations en oléfine, ce qui indique que la croissance relative baisse à mesure que $[D]_o$ augmente.

- Une vitesse locale proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'initiation.

Ce modèle implique en outre :

- que le rendement en composé d'addition est d'autant plus grand que le rapport AB/oléfine est grand,

- que le rapport ADB/télomères croît quand le temps de réaction croît,

- que le rapport ADB/télomères augmente quand le terme α croît.

REMARQUE :

. *Intégrée sur le temps l'expression [13] devient :*

$$[ADB]_t = \frac{1}{2} \beta \; Log \frac{2[D]_o + \beta}{2[D] + \beta}$$

3. Réaction en chaîne avec attaque allylique sur l'oléfine

Modèle :

AB	⟶	$A^\cdot + B^\cdot$	(V_i)	initiation
$A^\cdot + D$	⟶	$AD^\cdot$		propagation k_3
$AD^\cdot$ AB	⟶	$ADB + A^\cdot$		k_4
$A^\cdot + D$	⟶	$AH + D^\cdot$	Attaque allylique	k'_3
$2\,A^\cdot$	⟶	$(A)_2$	rupture	k_7
$A + D^\cdot$	⟶	$\overline{AD}$		k_8
$2\,D^\cdot$	⟶	$(D)_2$		k_9

Le porteur de chaîne A° réagit avec l'oléfine en arrachant l'hydrogène situé en position α par rapport à la double liaison, créant ainsi un radical dit allylique, D°, particulièrement stable, du fait de la haute énergie de résonnance de cette espèce. ($\dot{C}H - CH = CH$) On a ainsi accumulation de D° dans le milieu ; il disparaît en se dimérisant (réaction 9) ou en se combinant avec A° (réaction 8). D'où les terminaisons retenues.

a - Vitesse de disparition de l'oléfine :

La loi de disparition de l'oléfine devient dans ce cas :

$$- \frac{d\,[D]}{dt} = (k_3 + k'_3)\,[D] \cdot \frac{V_i}{\sqrt{k_7\,V_i} + k'_3\,[D]} \qquad [14]$$

La vitesse d'initiation n'intervient plus avec une puissance simple, et en fonction de la concentration en oléfine, la puissance se rapprochera plus ou moins de un demi ou de l'unité. Dans ce cas, si la concentration en oléfine croît indéfiniment, sa vitesse de disparition tend vers une limite.

b - Vitesse de formation du produit d'addition

Nous retrouvons des conclusions analogues pour le produit ADB dont la vitesse s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{d\,[ADB]}{dt} = k_3\,[D]\,\frac{V_i}{\sqrt{k_7\,V_i} + k'_3\,[D]} \qquad [15]$$

La vitesse initiale de formation du produit d'addition, tend asymptotiquement en fonction de $[D]_o$ vers la valeur :

$$\frac{k_3\,V_i}{k'_3}$$

REMARQUE :

L'intégration de la relation [14] ne permet pas d'obtenir la concentration en oléfine en fonction du temps, mais la fonction inverse soit :

$$t = f\left\{[D]\right\}$$

4. Cas général.
Reaction en chaîne accompagnée de télomérisation et de substitution allylique.

Modèle :

$AB \longrightarrow A^{\bullet} + B$	(V_i)	initiation
$A^{\bullet} + D \longrightarrow AD^{\bullet}$		propagation k_3
$AD^{\bullet} + AB \longrightarrow ADB + A^{\bullet}$		k_4
$AD^{\bullet} + D \longrightarrow AD_2$		télomérisation k_5
$AD^{\bullet}_2 + AB \longrightarrow AD_2B + A^{\bullet}$		k_6
$A^{\bullet} + D \longrightarrow AH + D^{\bullet}$		attaque allylique k'_3
$2\,A^{\bullet} \longrightarrow (A)_2$		ruptures k_7
$A^{\bullet} + D^{\bullet} \longrightarrow \overline{AD}$		k_8
$2\,D^{\bullet} \longrightarrow (D)_2$		k_9

a - Vitesse de disparition de l'oléfine

Cette vitesse s'exprime maintenant de la façon suivante :

$$\frac{d[D]}{dt} = [D] \frac{V_i}{\sqrt{k_7 V_i + k'_3 [D]}} \left\{ (k'_3 + k_3) + k_3 \frac{k_5 [D]}{k_4 [AB] + k_5 [D]} \right\} \quad [16]$$

Malgré la complexité de cette relation on se ramène facilement à l'expression obtenue dans le cas d'une réaction en chaîne linéaire en annulant les constantes de vitesse k_3 (télomérisation) et k'_3 (attaque allylique).

Ce modèle prévoit une croissance constante de la vitesse initiale de disparition de l'oléfine avec $[D]_o$; en fait ainsi que le montre la représentation graphique I de la figure 4 (courbe 3), la courbe de variation s'infléchit vers les abcisses($[D]_o$) et possède une pente très faible dès qu'on s'éloigne de l'origine.

b - Concentration en oléfine à un instant t :

Ainsi que cela s'est présenté dans le modèle précédent, l'intégration de la relation [16] aboutit à une fonction inverse de [D] par rapport au temps, soit

$$t = f \left\{ [D] \right\}$$

(On trouvera les détails de ce calcul lors de l'étude cinétique de la réaction d'amidation dans la troisième partie).

Une étude numérique permet de donner une représentation graphique de la variation de la concentration en oléfine en fonction du temps.

(voir la figure 4, graphique V). On voit qu'avec la croissance de la concentration initiale en oléfine les temps de demi-réaction augmentent ; ce graphique montre également que les vitesses initiales varient peu avec ce paramètre.

b - Vitesse de formation du produit d'addition :

Cette vitesse obéit à la loi suivante :

$$\frac{d\,[ADB]}{dt} = k_4\,[AB]\,\frac{k_3\,[D]}{k_4\,[AB] + k_5\,[D]}\;x\;\frac{Vi}{\sqrt{k_7\,V_i + k'_3\,[D]}} \qquad [11]$$

Ce modèle prévoit que la vitesse initiale de formation du produit d'addition ADB doit passer par un maximum pour une certaine concentration initiale en oléfine, avec une concentration [AB] fixée. (Voir la figure 4, graphique II, courbe 3).

Nous avons constaté que ce fait est caractéristique d'une réaction en chaîne accompagnée de télomérisation et de substitution allylique ; ce phénomène est un bon critère de ce mécanisme. Un tel optimum n'est pas mis en évidence dans le cas d'une réaction en chaîne accompagnée seulement de substitution allylique.

Ce modèle implique en outre :

- que le rendement en composé d'addition est d'autant plus grand que le rapport AB/oléfine est grand,
- que le rapport produit d'addition 1 : 1/télomères croît quand le temps de réaction croît.

EXEMPLES DE REACTIONS EN CHAINE D'ADDITION SUR LES OLEFINES

1 - REACTIONS EN CHAINE LINEAIRES

a) - Addition d'acide bromhydrique (67) :

$$HBr + \; \rangle C = C \langle \xrightarrow[\text{ou peroxydes}]{h\nu} \rangle CH - CBr \langle$$

b) - Addition d'acide sulfhydrique (68):

$$H_2S + \; \rangle C = C \langle \xrightarrow{h\nu} \rangle CH - C(SH) \langle$$

2 - REACTIONS EN CHAINE COMPORTANT DES TELOMERISATIONS (66)

. Addition du tétrachlorure de carbone sur l'éthylène :

$$CCl_4 + H_2C = CH_2 \xrightarrow[\text{peroxydes}]{k_4} Cl\,H_2C - CH_2\,CCl_3$$

avec : $\frac{k_4}{k_5} = 0,08$ $\xrightarrow{k_5}$ $Cl\,H_2C - (CH_2)_n\,CH_2\,CCl_3$

3 - REACTIONS EN CHAINE COMPORTANT TELOMERISATION ET SUBSTITUTION ALLYLIQUE

a) - Phosphonation des oléfines (43)

$$HPO_3H_2 + \; \rangle C = C \langle \xrightarrow[(\text{acétone})]{h\nu} CH - C(PO_3H_2) \langle$$

La télomérisation semble peu importante dans cette réaction.

b) - Addition du chloroforme sur les oléfines (66) :

$$HCCl_3 + \; \rangle C = C \langle \xrightarrow[\text{peroxydes}]{h\nu} \rangle CH - C(CCl_3) \langle$$

avec $\frac{k_4}{k_5} = 0,011$ pour le propylène

$\frac{k'_3}{k_3} = 0,023$ pour le 1-décène

C. CONCLUSION

Cette étude cinétique apporte des informations qui permettent de mettre en évidence expérimentalement les réactions concurrençant ou freinant la réaction en chaîne principale.

La concentration initiale en oléfine est un paramètre dont on peut facilement contrôler l'influence sur la vitesse initiale de disparition de l'oléfine et sur les temps de demi-réaction.

Ainsi pour une réaction en chaîne linéaire, ne comportant que des ruptures quadratiques, la vitesse initiale de disparition de l'oléfine $\left\{ - \frac{d\ [D]}{dt} \right\}_{t=o}$ varie linéairement avec la concentration initiale en oléfine $[D]_o$ et les temps de demi-réaction restent identiques en fonction de ce paramètre.

Si la réaction en chaîne simple est concurrencée par une ou plusieurs télomérisations, cette vitesse s'accèlèrera en fonction de $[D]_o$ et les temps de demi-réaction décroissent.

Lorsque l'oléfine est sujette à une attaque allylique $\left\{ - \frac{d\ [D]}{dt} \right\}_{t = 0}$ est peu sensible à une variation de $[D]_o$ et les temps de demi-réaction croîssent.

En fonction du paramètre $[D]_o$, la vitesse initiale de formation du produit d'addition :

- est linéaire pour une réaction en chaîne simple,
- est croissante pour une réaction en chaîne accompagnée de télomérisation,
- passe par un maximum pour une réaction en chaîne accompagnée de télomérisation et d'attaque allylique.

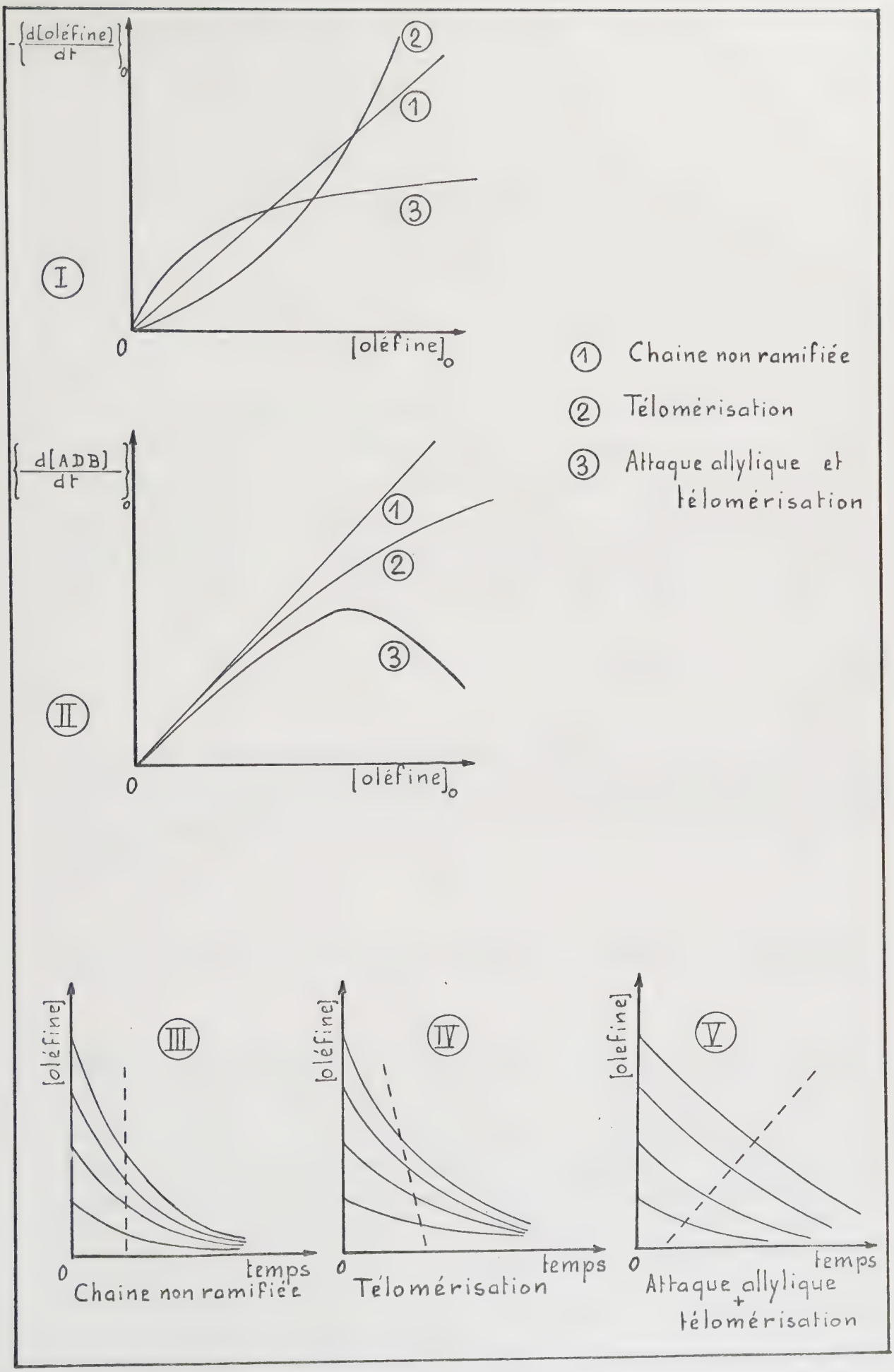


Figure 4 . Etude cinétique des réactions en chaîne d'addition sur les oléfines.

- II -

CAS PARTICULIER DE L'INITIATION PHOTOCHIMIQUE

A. POSITION DU PROBLEME

L'intensité lumineuse absorbée dans un réacteur photochimique n'est pas une grandeur constante d'un point à l'autre du réacteur, ceci du fait des lois d'absorption des ondes lumineuses par un milieu matériel ; on sait en effet qu'un faisceau de lumière parallèle d'intensité incidente Io s'affaiblit exponentiellement en fonction de sa pénétration dans un milieu absorbant ; ainsi après avoir parcouru une distance r, l'intensité est devenue :

$$I = I_o \; e^{-\mu r}$$ (Loi de Lambert). [18]

μ est une constante caractéristique du milieu traversé ; dans le cas où une seule substance absorbe une radiation électromagnétique, μ est le produit du coefficient d'extinction molaire ε de cette substance par sa concentration.

I et Io sont des flux de photons que nous exprimerons en einstein par cm^2.

Donc du fait même de la non uniformité de l'absorption lumineuse dans le réacteur, les vitesses d'initiation vont varier d'un point à l'autre du volume réactionnel. Ceci amène alors à faire la distinction entre vitesse locale de réaction et vitesse moyenne. On conçoit que l'égalité de ces vitesses ne peut intervenir que dans certains cas particuliers (31) :

1 - l'absorption de la lumière se fait de façon uniforme dans le volume réactionnel,

2 - la durée de vie des radicaux et autres espèces réactives est suffisamment longue pour que leurs concentrations soient homogènes dans le volume réactionnel.

Dans un élément de volume suffisamment petit pour que ces deux conditions soient réunies, on peut appliquer les théories classiques aux vitesses locales. Ainsi en considérant un produit de réaction A, la vitesse locale s'écrit :

$$\left(\frac{d\ [A]}{dt} \right)_{local} = K\ I_a^n \qquad [19]$$

- K regroupe tous les termes contenant les constantes de vitesse et les concentrations (supposées constantes dans le volume),
- I_a est l'intensité absorbée par unité de volume et de temps,
- n est l'exposant de I_a.

I_a présente une variation continue dans le milieu. En intégrant l'expression donnant la vitesse locale sur le volume, on obtient la production moyenne par unité de temps dans le réacteur, grandeur que l'expérience permet de mesurer en fonction du temps :

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{moyen} = K \int_V I_a^n \, dV \qquad [20]$$

B. PROFIL DE L'INTENSITE DANS UN REACTEUR PHOTOCHIMIQUE

Lorsque l'on désire prévoir la production moyenne d'un réacteur photochimique on doit nécessairement tenir compte de la non uniformité de l'initiation des réactions, y compris en l'absence d'un gradient de concentrations. Il faut rendre compte non seulement de l'absorption de la lumière par le milieu de réaction mais aussi d'une dispersion éventuelle de la lumière à partir de la source. La production d'un réacteur photochimique ne pourra être calculée que si le profil de l'intensité lumineuse est parfaitement connu.

On peut considérer l'intensité d'une radiation comme un vecteur dont la direction est celle des rayons lumineux. Avec une lumière monochromatique, l'équation de conservation de la lumière est donnée par la forme vectorielle de la loi de Lambert. :

$$\operatorname{div} \vec{I} = -\mu |\vec{I}| \qquad [21]$$

La divergence du vecteur $\vec{I}$ exprime la quantité de flux par unité de volume. Pour calculer la divergence on calcule l'excédent de flux quittant l'élément de volume (69). On voit donc que la notion de divergence permet de connaître l'intensité absorbée par unité de volume ; c'est cette grandeur qui intéresse le photochimiste, plus que le simple flux transmis.

$\operatorname{div} \vec{I}$ se calcule dans un système de coordonnées convenables, coordonnées imposées par la géométrie du réacteur et de la source lumineuse. Nous nous intéresserons ici au cas des réacteurs cylindriques à source linéaire coaxiale. Ce type de réacteur permet une utilisation optimale des photons émis par la source ; il est utilisé très souvent au laboratoire et son emploi s'est généralisé dans l'industrie.

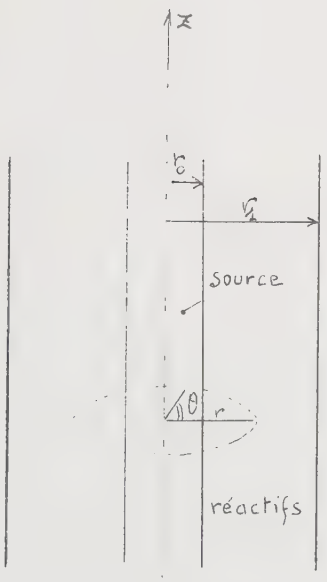


Figure 5 : Réacteur cylindrique

C. INTENSITE ABSORBEE DANS UN REACTEUR CYLINDRIQUE

1 - Cas d'une source linéaire d'émission radiale

Pour le calcul de l'intensité absorbée, nous poserons les hypothèses suivantes :

- le plasma de la source lumineuse est supposé parfaitement linéaire,
- l'émission de la source est supposée radiale. Nous verrons plus loin les corrections qu'il faut apporter lorsqu'on considère une émission multidirectionnelle.

- le milieu réactionnel est homogène et isotrope,

- on suppose que la concentration du produit photoabsorbant est telle que la loi de Lambert est vérifiée,

- une seule espèce chimique est responsable de l'absorption,

- on néglige dans les calculs les phénomènes de réfraction et de réflexion.

Nous avons donc :

$$\operatorname{div} \vec{I} = - \mu \, |\vec{I}|$$

On exprime div $\vec{I}$ en coordonnées cylindriques :

$$\operatorname{div} \vec{I} = \frac{\partial I_r}{\partial r} + \frac{1}{r} I_r + \frac{1}{r} \frac{I_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial I_z}{\partial z}$$

D'après la symétrie de révolution du système et l'émission radiale seule la composante I_r du vecteur $\vec{I}$ selon la coordonnée r varie. Il reste donc :

$$\operatorname{div} \vec{I} = \frac{\partial I_r}{\partial r} + \frac{1}{r} I_r = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r I_r)$$

d'où :

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d\,(r I_r)}{dr} = - \mu I_r$$

donc :

$$\boxed{I_r = \frac{r_o \, I_o}{r} \exp\left[- \mu \, (r - r_o) \right]} \qquad [22]$$

I_r exprime donc le flux de lumière disponible par unité de surface à la distance r de la source dans le cas d'un réacteur cylindrique à symétrie de révolution.

- r_o est le rayon du porte-lampe
- I_o est le flux lumineux disponible par unité de surface du porte-lampe
- μ nous l'avons vu , est une constante liée au milieu réactionnel.

Connaissant I_r nous en déduisons I_a l'intensité absorbée par unité de volume, d'après la loi de Lambert (31):

$$I_a = \mu I_r$$

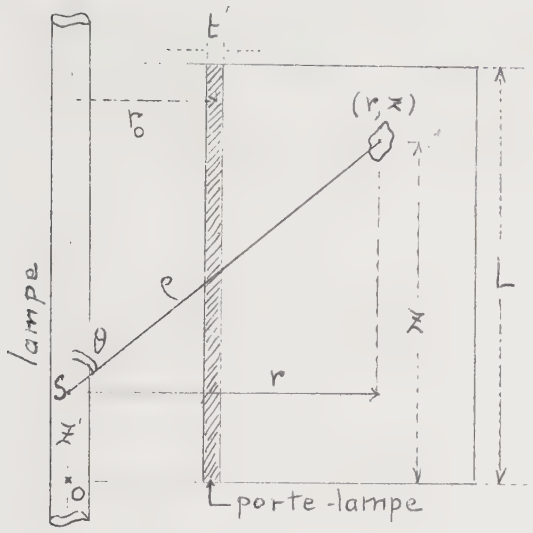
$$\boxed{I_a = \mu \frac{I_o \; r_o}{r} \exp\left[-\mu (r - ro)\right]} \qquad [23]$$

Remarque : on peut relier $r_o \; I_o$ à la puissance lumineuse utile du brûleur W_λ :

$$W_\lambda = 2 \pi \; r_o \; I_o \; L \qquad [24]$$

L étant la hauteur du brûleur.

2 - Cas d'une source linéaire à émission non radiale



Les hypothèses de calcul sont les mêmes que précédemment mais chaque point du plasma linéaire est supposé cette fois émettre dans toutes les directions de l'espace.
Au point défini par les coordonnées (r, z) (voir figure), l'intensité d'une lumière de longueur d'onde λ issue d'un point source S, de puissance S_λ et situé à la distance z' de O, obéit à la loi de Beer différentielle.

$$\text{div } \vec{I} = -\mu |\vec{I}|$$

Figure 6 : Réacteur à source non radiale.

On est cette fois dans un système à symétrie sphérique et :

$$\text{div } \vec{I} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 I_\rho) + \frac{1}{\rho \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (I_\theta \sin\theta) + \frac{1}{\rho \sin\theta} \cdot \frac{\partial I_\varphi}{\partial \varphi}$$

Il reste la composante selon le rayon ρ :

$$\text{div } \vec{I} = \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{d}{d\rho} (\rho^2 I_\rho) = -\mu I_\rho \qquad [25]$$

ρ est une coordonnée sphérique. On peut l'exprimer de la façon suivante :

$$\rho^2 = r^2 + (z - z')^2$$

L'intégration de l'expression [25] permet de calculer l'intensité disponible à une distance ρ :

$$I_\rho = \frac{S_\lambda}{4\pi\rho^2} \exp(-\mu\rho)$$

Cette équation doit être modifiée (60) si l'on veut tenir compte du fait qu'il n'y a pas absorption entre le plasma et le porte-lampe et que le porte-lampe a un coefficient d'absorption μ_g. En utilisant les triangles semblables de la figure 6, on montre que l'intensité due à un point-source est donnée par l'équation suivante :

$$I_\rho = \frac{S_\lambda}{4\pi\rho^2} \cdot \exp\left\{\left[-\mu(r-r_o) + \mu_g t'\right] \frac{\rho}{r}\right\} \qquad [26]$$

t' est l'épaisseur de la gaine du porte-lampe.

L'intensité totale disponible en un point (r, z) s'obtient en sommant cette équation sur toute la longueur de la source linéaire soit :

$$I(r, z) = \sum_{z' = \frac{L}{2n}}^{z' = L - L/2\ n} I_\rho \qquad [27]$$

n est le nombre de points sources dont est composée la lampe.

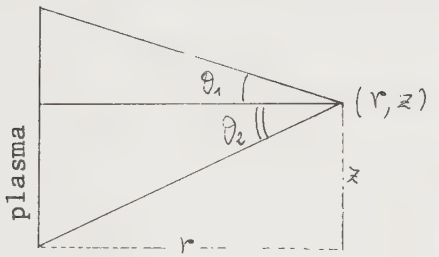


Figure 7.

- *REMARQUE :*

. *en l'absence d'absorption nous obtenons :*

$$I(r,z) = \frac{nS_\lambda}{4\pi r} (\theta_1 + \theta_2)$$

L'équation [27] représente donc le modèle théorique du profil de l'intensité lumineuse dans un réacteur annulaire cylindrique, à partir d'une source centrale linéaire. Ce modèle est plus proche de la réalité que le modèle radial précédent, mais il reste un modèle idéal dans la mesure où on suppose que la source est parfaitement linéaire et que son émission vers le milieu réactionnel s'effectue sans réflexions ni réfractions.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus à partir des deux modèles on observe un écart de 8 pour cent entre les résultats obtenus avec le modèle non radial par rapport à ceux que l'on calcule avec le modèle radial (70). Etant donné la complexité des calculs à mettre en oeuvre lorsqu'on se place dans le cas d'une émission multidirectionnelle, nous avons conservé le modèle purement radial dans l'étude qui suit.

D. CALCUL DE LA PRODUCTION INSTANTANEE DANS UN REACTEUR PHOTOCHIMIQUE

FACTEUR DIMENSIONNEL :

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les vitesses locales d'apparition d'un produit résultant d'une réaction en chaîne d'addition sur une oléfine peuvent prendre les deux formes suivantes :

$$v = K \sqrt{I_a} \qquad [28]$$

ou

$$v' = K' \frac{I_a}{\sqrt{I_a + k' [D]}} \qquad [29]$$

expressions dans lesquelles :

- I_a est l'intensité absorbée par unité de volume
- $[D]$ la concentration en oléfine

Nous allons calculer la production instantanée dans un réacteur cylindrique à symétrie de révolution avec les hypothèses suivantes :

- la source est linéaire et d'émission radiale,
- l'émission est monochromatique ou polychromatique,
- tout photon absorbé participe à la réaction. Ceci nous évite d'introduire dans le calcul le rendement quantique de l'acte primaire ; ce rendement est généralement fonction de la longueur d'onde.

1 - Calcul de la vitesse de production dans le cas d'une vitesse locale proportionnelle à la racine carrée de l'intensité absorbée.

a) Source monochromatique

L'intensité absorbée par unité de volume se met sous la forme suivante (relations [23] et [24]) :

$$I_a = \frac{W\varsigma}{2\pi r L} \mu \exp\left[-\mu (r - r_o)\right] \qquad [30]$$

avec :

$W\varsigma$: puissance lumineuse utile du brûleur,

r_o : rayon du porte-lampe,

μ : coefficient d'absorption du milieu,

r : distance radiale à la source,

L : longueur de la source.

Dans un élément de volume $_{du}$ milieu réactionnel on peut considérer que I_a est constant, donc que la production instantanée dans cet élément sera de la forme :

$$K \sqrt{I_a} \quad dv$$

ce qui nous amène à une production moyenne par unité de temps dans le réacteur égale à :

$$\frac{dP}{dt} = \int_v K \sqrt{I_a} \, dv$$

v est le volume du réacteur
dv est l'élément différentiel d'intégration sur le volume. Dans le cas de coordonnées cylindriques il a pour valeur :

$$dv = r d\theta dl dr$$

On ne fait pas porter l'intégration sur K ; en effet, le milieu réactionnel est supposé homogène et isotrope. Autrement dit, l'agitation est suffisante pour que les concentrations des réactifs demeurent constantes d'un point à l'autre du réacteur.

Nous avons alors :

$$\frac{dP}{dt} = K \int_0^{2\pi} \int_0^{L} \int_{r_o}^{r_1} \sqrt{\frac{W_\lambda}{2\pi\, rL}} \exp\left[-\frac{\mu}{2}(r-r_o)\right] \, rd\theta \, dl \, dr$$

soit :

$$\frac{dP}{dt} = K \sqrt{W_\lambda L} \left\{ \sqrt{2\pi} \int_{r_o}^{r_1} \sqrt{\frac{\mu}{\lambda} r} \exp\left[-\frac{\mu}{2}(r-r_o)\right] dr \right. \qquad (**) \quad [31]$$

Le facteur qui se trouve entre les accolades exprime l'influence des dimensions du réacteur (r_o et r_1) et des propriétés optiques du milieu réactionnel vis à vis de la radiation utilisée ($\mu/\lambda = \varepsilon_\lambda c$).

La vitesse de production, ou simplement la vitesse moyenne, peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{dP}{dt} = K \sqrt{W_\lambda \; L} \; \Psi \qquad [32]$$

Ψ : étant un terme dépendant essentiellement du volume du réacteur, et pour cela appelé facteur dimensionnel (70).

La vitesse de production est donc proportionnelle :

. à la racine carrée du produit de la puissance lumineuse utile de la source lumineuse par sa longueur,

. au facteur dimensionnel.

(**) - La solution analytique de cette intégrale est la suivante :

$$\frac{dP}{dt} = K \sqrt{2\pi\, LW_\lambda} \; \frac{\exp\left(\frac{r_o}{2}\frac{\mu}{\lambda}\right)}{\frac{\mu}{\lambda}} \left[2\sqrt{r_o \frac{\mu}{\lambda}} \exp\left(-\frac{r_o}{2}\frac{\mu}{\lambda}\right) - 2\sqrt{r_1 \frac{\mu}{\lambda}} \right.$$

$$\left. \exp\left(-\frac{r_1}{2}\frac{\mu}{\lambda}\right) + \sqrt{2\pi}\left(\operatorname{erf} \frac{r_1}{2}\frac{\mu}{\lambda} - \operatorname{erf} \frac{r_o}{2}\frac{\mu}{\lambda}\right) \right]$$

_ Influence du facteur dimensionnel sur la vitesse de production.

Le terme ψ dépend des paramètres suivants :

$\mu_\lambda = \varepsilon_\lambda c$ coefficient d'absorption du milieu

r_1 : rayon du réacteur

r_o : rayon du porte lampe

Nous allons donc étudier les variations du facteur dimensionnel en fonction de ces paramètres.

Le coefficient d'absorption μ_λ contrôle la longueur du parcours des rayons lumineux dans le milieu réactionnel. C'est un paramètre difficile à modifier lorsque la substance absorbante sert également de réactif chimique, mais dans le cas d'une réaction sensibilisée (ou photoinitiée) il est important de connaître l'influence de la concentration en sensibilisant sur les vitesses. Il ressort de l'étude les points remarquables suivants :

► Le facteur dimensionnel à géométrie de réacteur fixée, est maximum pour une valeur de μ_λ correspondant à une absorbance de 1 sur la paroi interne du réacteur (pour un parcours optique $r_1 - r_o$).

Ceci correspond à une absorption de 90 % des photons émis par la source. La variation est représentée graphiquement sur la figure 8 (courbes 1, 2, 3 et 4). On voit sur ces courbes que les coordonnées au maximum se déplacent lorsqu'on fait varier $r_1 - r_o$. Pour un rayon r_o du porte lampe constant, le maximum se déplace vers les faibles concentrations en sensibilisant à mesure que r_1 augmente, de façon à ce que l'absorbance du milieu conserve une valeur constante sur la paroi interne du réacteur.

► Le facteur dimensionnel au maximum croît avec le parcours optique $r_1 - r_o$; ce qui ne veut pas dire que les vitesses locales, ou même les vitesses moyennes soient plus importantes. Du fait de l'augmentation de volume liée à l'augmentation du rayon du réacteur, la vitesse moyenne (rapport de la vitesse de production sur le volume) décroît. Ceci est illustré par le tableau ci-après dans lequel sont reportées les vitesses de production et les vitesses moyennes en fonction du rayon du réacteur.

TABLEAU

Vitesses de production et vitesses moyennes

en fonction du rayon du réacteur

rayon du réacteur (cm)	Vitesse de production (Unités arbitraires)	Vitesse moyenne (unités arbitraires)
1,5	0,70	0,560
3	1,65	0,206
6	3,45	0,098
10	5,60	0,056

Interprétation de la courbe $\psi = f(c)$

La branche croissante de la courbe (figure 8) correspond à une absorption non totale des radiations émises par la source. Lorsqu'on augmente la concentration en substance absorbante le parcours optique diminue et les photons sont absorbés dans un volume plus faible, au sein duquel la concentration en radicaux libres est plus élevée. Or, nous avons vu que la vitesse des réactions de terminaison est proportionnelle à l'intensité absorbée :

$$v_t = k_t \left[A'\right]^2 = K I_a$$

L'accroissement de la concentration en espèce absorbante aura donc pour résultat un accroissement de la vitesse des réactions de rupture au détriment de la longueur de chaîne cinétique et une diminution de la vitesse de production du réacteur.

Pour les mêmes raisons, lorsqu'on augmente le rayon du réacteur, l'importance des terminaisons bi-radicalaires tend à diminuer du fait de la faible intensité absorbée en chaque point : on a alors des chaînes cinétiques plus longues, d'où

un meilleur rendement par photon absorbé.

Ce sont des considérations analogues qui expliquent le fait que pour un rayon de réacteur donné, il existe un rayon de porte-lampe r_o tel que le facteur dimensionnel soit maximum. On observe que ces rayons sont dans le rapport :

$$\frac{r_1}{r_o} = 5,6$$

pour une absorbance égale à 1 sur la paroi interne du réacteur.

Des tables ont été établies (71), qui donnent le facteur dimensionnel tel que :

$$\varepsilon_\lambda \, (r_1 - r_o) \, c = 1$$

pour un certain nombre de couples (r_1, r_o) :

$$0,6 \text{ cm} \leqslant r_1 \leqslant 50,5 \text{ cm} \quad \text{et} \quad 0,5 \text{ cm} \leqslant r_o \leqslant 10 \text{ cm}$$

Ψ varie de 0,4607 à 77,9759 .

Il est intéressant de noter en conclusion, qu'en faisant varier les dimensions du réacteur et à condition de pouvoir contrôler le coefficient d'absorption du milieu réactionnel, on peut augmenter la production d'une même lampe, autrement dit, améliorer le rendement quantique global. Ceci est une propriété spécifique des réactions dont les vitesses sont proportionnelles à I_a^n, n étant inférieur à l'unité (une généralisation est tentée dans l'annexe III).

b) Source polychromatique

Une source (à l'exception des émetteurs lasers) n'est jamais monochromatique. La plupart des sources utilisées au laboratoire présentent, soit un fond continu d'émission, soit un spectre de raies, chaque raie pouvant être considérée comme étant monochromatique.
(Voir la description des sources dans l'annexe I).

Dans le cas où plusieurs radiations pénètrent dans le milieu réactionnel, on peut considérer qu'au niveau d'un élément de volume, les contributions des différentes radiations s'additionnent, et pour chacune d'elles, on a :

$$I_a = \frac{W_\lambda}{2\pi r L} \mu_\lambda \exp \left[- \mu_\lambda (r - r_o) \right] \qquad [30]$$

pour un réacteur cylindrique à source linéaire coaxiale.

μ_λ qui est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ contient le paramètre c exprimant la concentration en substance absorbante :

$$\mu_\lambda = \varepsilon_\lambda c$$

L'énergie utile de la source W_λ et le coefficient d'extinction molaire du milieu deviennent fonction de la longueur d'onde. Dans certains cas particuliers (72), il est possible de donner une représentation analytique des variations de W_λ ou de μ_λ en fonction de la longueur d'onde. C'est ainsi que l'on a pu représenter, en fonction des fréquences, le coefficient d'extinction molaire de l'acétone par la fonction gaussienne (voir le spectre d'absorption de l'acétone, dans la première partie de ce mémoire) :

$$\varepsilon_\nu = \alpha \exp \left[- \beta (\nu'_1 - \nu'_2)^2 \right]$$

et l'énergie de la source RPR 3000 Å (voir annexe) :

$$W_\nu = \gamma \exp \left[- \delta (\nu''_2 - \nu'')^2 \right]$$

α, β, γ et δ sont des coefficients que l'on détermine expérimentalement (voir annexe III).

ν'_1 et ν''_2 représentent les fréquences au maximum d'absorption de l'acétone, et au maximum d'émission de la lampe.

On reporte ensuite ces fonctions dans l'expression donnant la vitesse de production, expression que l'on intègre d'abord par rapport aux fréquences puis sur le volume.

En fait, les méthodes mêmes utilisées pour le calcul numérique des fonctions ε_ν et W_ν puis de la production, montrent que la précision que l'on peut attendre d'un tel traitement est certainement inférieure à celle d'un calcul de la vitesse de production à partir de valeurs discrètes de ε_ν et de W_ν .

Dans ce cas, par unité de volume, on obtient :

$$(I_a)_g = \sum_\lambda I_a^\lambda = \sum_\lambda \frac{W_\lambda}{2\pi rL} \varepsilon_\lambda c \exp\left[-\varepsilon_\lambda c (r - r_o)\right] \quad [30']$$

Sachant que localement on a une vitesse proportionnelle à la racine carrée de $(I_a)_g$, on obtient une vitesse moyenne de production dans le réacteur de :

$$\frac{dP}{dt} = \int_v K\left[\sum_\lambda (I_a)_g\right]^{1/2} dv$$

soit :

$$\frac{dP}{dt} = K\sqrt{2\pi L}\int_{r_o}^{r_1}\left\{\left[\sum_\lambda W_\lambda \varepsilon_\lambda c \exp\left[-\varepsilon_\lambda c(r-r_o)\right]\right\}^{1/2}\sqrt{r}\, dr \quad [33]$$

On ne connaît pas la solution analytique d'une telle expression. Il est toutefois possible d'appliquer une méthode de calcul automatique pour avoir la valeur numérique de

$\frac{dP}{dt}$ (méthode des trapèzes des rectangles ou de Simpson par exemple) (73).

Les variations observées en fonction des différents paramètres sont de même nature que dans le cas d'une source monochromatique. Lorsqu'on fait varier la concentration c en photosensibilisant on observe toujours un maximum de production, moins marqué cependant que dans le cas d'une lumière monochromatique. Si l'on compare la courbe 4 à la courbe 5 sur la figure 8, on constate que l'effet moyen dû aux différentes radiations délocalise pratiquement le maximum obtenu en fonction de la concentration en substance absorbante.

2 - Calcul d'une vitesse de production contrôlée par une attaque allylique sur l'oléfine

a - Source monochromatique

On est dans le cas d'une réaction en chaîne dont la vitesse est limitée par une attaque radicalaire allylique sur l'oléfine.

La vitesse locale prend alors la forme :

$$v' = K' \frac{I_a}{\sqrt{I_a} + k' [D]} \qquad [29]$$

avec :

I_a = intensité absorbée par unité de volume

$[D]$ = concentration en oléfine.

Pour obtenir la vitesse de production moyenne en lumière monochromatique il faut intégrer l'expression suivante par rapport au volume du réacteur

$$\frac{dP}{dt} = K \int_{r_o}^{r_1} \frac{W_\xi \frac{\mu}{\xi} \exp\left[-\frac{\mu}{\xi}(r - r_o)\right]}{\left\{\frac{W_\xi}{2\pi rL} \mu_\lambda \exp\left[-(r-r_o)\right]\right\}^{1/2} + k' [D]} dr \qquad [34]$$

Seule une méthode numérique permet d'intégrer une telle expression. Il ne semble pas possible d'autre part de mettre en évidence un facteur dimensionnel.

L'intensité absorbée ne se formule plus avec une puissance simple ; selon l'importance du terme $[D]$ (qui exprime, rappelons-le, la concentration en oléfine) par rapport au terme $\sqrt{I_a}$, la vitesse de production sera sensiblement proportionnelle à I_a (fortes concentrations en oléfine) ou proportionnelle à la racine carrée de l'intensité absorbée (faibles concentrations en oléfine). Dans ces cas limites, on sait comment varie la vitesse moyenne (ou la vitesse de production) en fonction de l'absorbance du milieu, c'est-à-dire, dans notre cas, en fonction de la concentration en sensibilisant. Si la vitesse est proportionnelle à $\sqrt{I_a}$, il existe une concentration optimale en sensibilisant (voir la figure 9, courbe 1 du graphique I). Dans le cas où la vitesse locale est proportionnelle à I_a, la vitesse de production croît exponentiellement (cas de l'éthane-diamide, chapitre II de la première partie).

Lorsque la vitesse de formation du produit est contrôlée par une réaction de substitution allylique, on observe bien, pour les petites concentrations en oléfine, une variation de la vitesse de production analogue à celle qui correspond à $I_a^{1/2}$ (figure 9 courbe 1 du graphique 2) .
Lorsque la concentration en oléfine augmente, on se rapproche progressivement de conditions où les vitesses locales sont proportionnelles à l'intensité absorbée (courbes 2 et 3 du graphique II).

Ces représentations graphiques permettent également de constater que l'optimum de production se déplace vers les grandes concentrations en sensibilisant à mesure que la concentration en oléfine augmente.

On a calculé la variation du maximum dans le cas suivant :

. source monochromatique
. substance absorbante : acétone (mole. 1^{-1})
. $\mathcal{E}$ = 5(mole^{-1} .1. cm $^{-1}$)
. W = 1,473.10 $^{-3}$ (E. mn $^{-1}$)
. L = 10 (cm)
. $r_1 - r_o$ = 0,75 (cm)

On a reporté les positions des maxima dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Coefficient d'absorption relatif

à la vitesse maximum de production

Concentration en oléfine (mole 1^{-1})	μ (max) = $\mathcal{E}$ c (max) (cm^{-1})
0,01	1,5
0,06	2,0
0,6	6,5

Ceci signifie qu'en pratique il faudra augmenter la concentration en sensibilisant lorsqu'on augmente la concentration en oléfine, pour que la vitesse reste la plus grande possible.

b - Source polychromatique

L'expression que l'on doit intégrer se complique du fait de la sommation sur les longueurs d'onde avant l'intégration par rapport à la variable r. On doit intégrer

la relation suivante :

$$\frac{dP}{dt} = K \int_{r_o}^{r_1} \frac{\sum_{\lambda} W_\lambda \varepsilon_\lambda c \exp\left[-\varepsilon_\lambda c (r - r_o)\right]}{\left\{\sum_{\lambda} \frac{W_\lambda}{2\pi r L} \varepsilon_\lambda c \exp\left[-\varepsilon_\lambda c (r-r_o)\right]\right\}^{1/2} + k' [D]} dr \quad [35]$$

On observe, comme dans le cas des vitesses locales d'ordre un demi par rapport à l'intensité absorbée, une délocalisation du maximum de production en fonctions de c. La valeur de c au maximum varie également en fonction de [D] et croît en même temps que ce paramètre.

E. CONCLUSION

La vitesse d'initiation d'une réaction photochimique dépend de l'intensité lumineuse absorbée en chaque point du réacteur. Nous avons calculé cette dernière dans le cas d'un réacteur cylindrique à lampe coaxiale émettant radialement et avons obtenu la relation suivante :

$$I_a = \frac{W_\lambda}{2\pi rL} \varepsilon_\lambda \, c \exp\left[-\varepsilon_\lambda c \, (r - r_o)\right]$$

Du fait de la non uniformité de l'initiation dans le réacteur, on calcule la vitesse de production d'une espèce chimique donnée en intégrant sa vitesse locale de formation par rapport au volume du réacteur. Lorsque l'espèce est issue d'une réaction en chaîne radicalaire d'addition, les vitesses de production prennent, selon la nature des réactions secondaires intervenant (télomérisation, attaque allylique), les deux formes suivantes :

(a) $$\frac{dP}{dt} = K \int_v \sqrt{I_a} \, dv$$

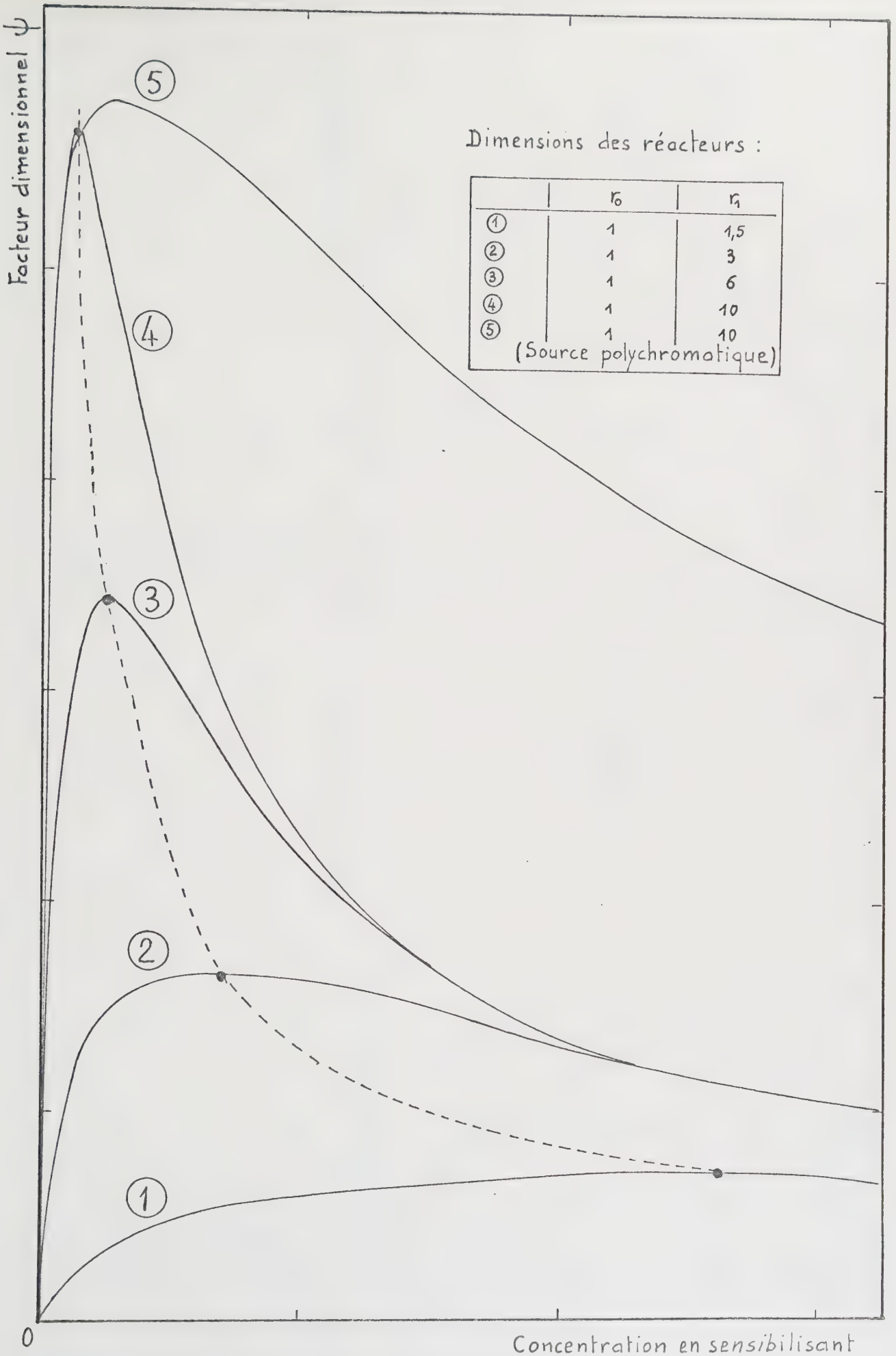
(b) $$\frac{dP'}{dt} = K' \int_v \frac{I_a}{\sqrt{I_a + k' [D]}} \, dv$$

Lorsqu'il est possible de contrôler la concentration en substance absorbante (photosensibilisation), ces modèles prévoient :

- qu'il existe une concentration optimale en photoinitiateur, pour laquelle la vitesse de production est maximum, à géométrie de réacteur fixée ;

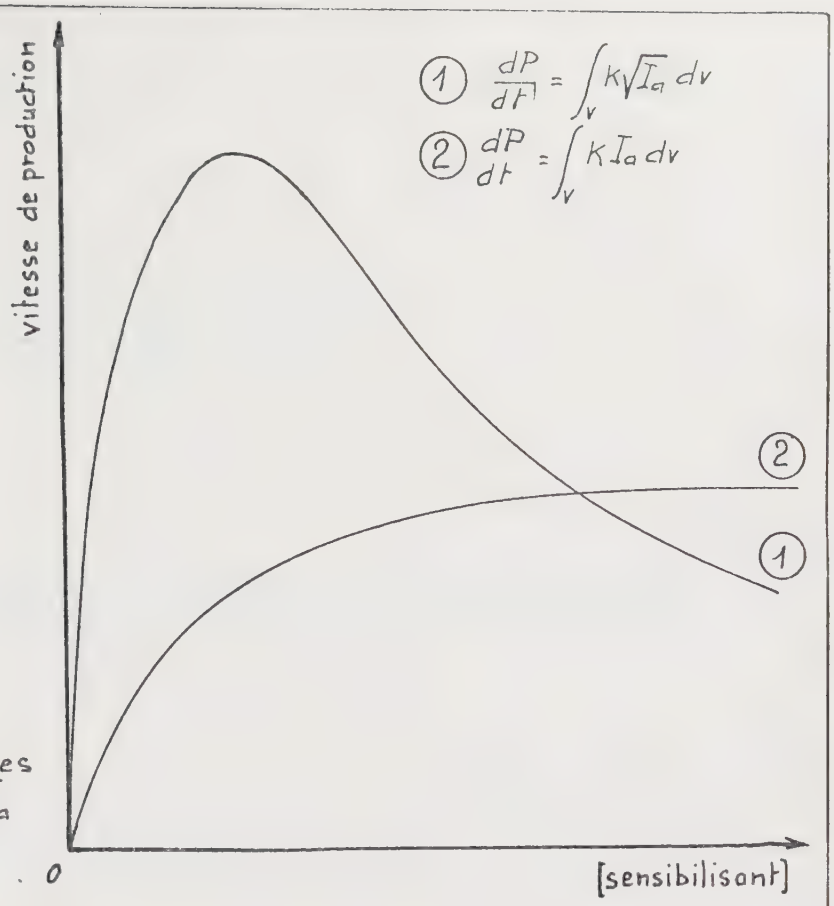
- qu'à puissance de source égale la vitesse de production augmente avec le volume du réacteur, proportionnellement au facteur dimensionnel.

Dans le cas où la vitesse de production est contrôlée par une attaque allylique sur l'oléfine (relation b), on se rapproche plus ou moins de l'ordre un demi par rapport à l'intensité absorbée selon l'importance de la concentration en oléfine par rapport à la racine carrée de l'intensité absorbée. Ce modèle prévoit une délocalisation du maximum de production en fonction de la concentration en photoinitiateur lorsqu'on augmente la concentration en oléfine.

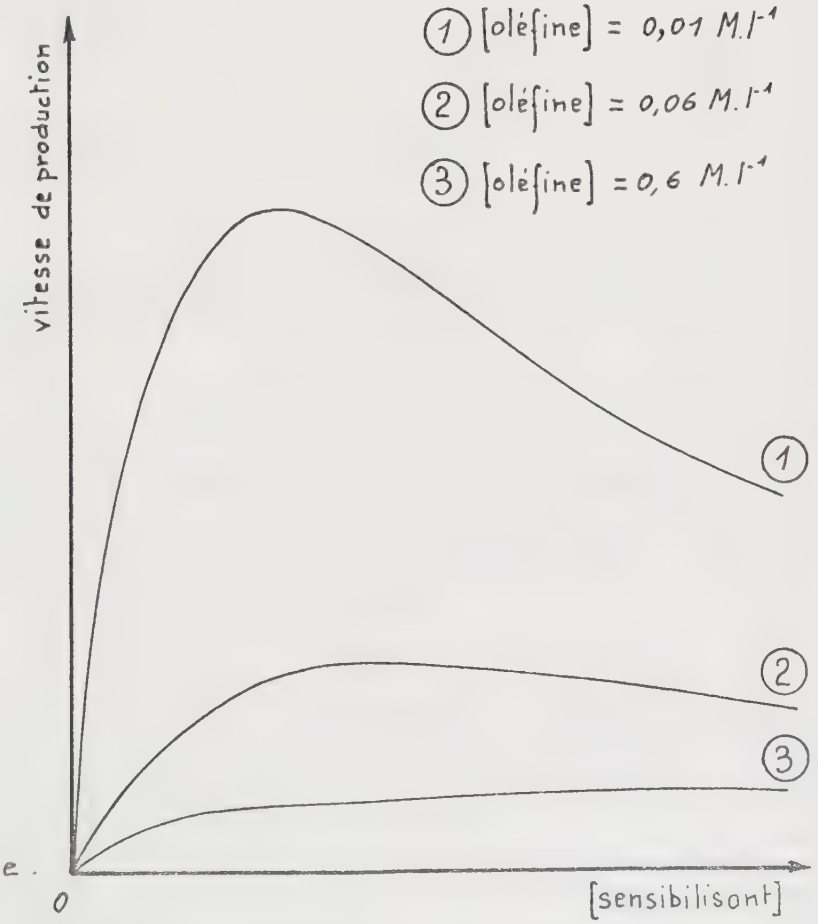


	r_0	r_1
①	1	1,5
②	1	3
③	1	6
④	1	10
⑤	1	10

Figure 8. Variations du facteur ψ en fonction de la concentration en sensibilisant et des dimensions du réacteur



I. Cas de vitesses locales proportionnelles à $\sqrt{I_a}$ et I_a.



II. Cas d'une attaque allylique sur l'oléfine.

Figure 9 .

TROISIEME PARTIE

PHOTOAMIDATION DES α - OLEFINES

I. Etude expérimentale de la photoamidation des α -oléfines.

II. Modèle cinétique de la réaction.

III. Vérification expérimentale du modèle cinétique.

IV. Exploitation du modèle cinétique : détermination des rapports de constantes de vitesse.

V. Problèmes posés par la réalisation d'un réacteur fonctionnant en régime stationnaire.

- I -

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PHOTOAMIDATION DES α -OLEFINES

Dans les chapitres précédents, nous avons vu comment l'acétone excitée initie la formation de radicaux libres carbamoyles, en arrachant l'hydrogène formylique de la molécule de formamide. Ces radicaux se combinent entre eux pour donner l'éthane-diamide, entre autres produits.

Si nous introduisons une molécule possédant une double liaison éthylénique dans le milieu réactionnel, on observe la fixation des radicaux $^{\cdot}CONH_2$ sur cette liaison ce qui permet de synthétiser des amides primaires. FRIEDMAN et SHECTER (74) et RIECHE et Coll. (75,76) en 1961 et 1964 respectivement fixèrent le formamide et certains de ses dérivés sur des oléfines terminales en initiant la réaction aux moyens de radicaux issus de la décomposition thermique de peroxydes organiques. C'est ELAD (1-4) qui eut l'idée, en 1962, d'opérer la réaction sous lumière ultra-violette en initiant la formation de radicaux par l'acétone. Il isola un certain nombre de produits et proposa un mécanisme de réaction duquel il ressortait les deux points suivants :

- dans la phase d'initiation, l'acétone sensibilise ou radicalise directement le formamide pour donner des radicaux $^{\cdot}CONH_2$,
- les radicaux carbamoyles induisent une réaction en chaîne en se fixant sur l'oléfine, réaction comportant une télomérisation.

L'étude effectuée au chapitre II de la première partie a permis de montrer que l'acétone excitée réagit "chimiquement" avec le formamide et que ce mécanisme est plus vraisemblable que la sensibilisation proposée par ELAD.

Il est possible que l'introduction d'une oléfine dans le milieu réactionnel irradié contenant l'acétone et le formamide provoque une légère désactivation de l'acétone excitée par l'éthylénique qui possède un niveau d'énergie triplet ($\pi \longrightarrow \pi^*$) légèrement inférieur et très voisin du niveau triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) de l'acétone. On sait en effet (23, 25) que le niveau triplet ($\pi \longrightarrow \pi^*$) d'une oléfine telle que le propylène se situe aux environs de 3,45 eV, niveau analogue à celui de l'acétone. Il est d'autre part établi que cette désactivation n'intervient que très faiblement (31) et de ce fait nous n'avons pas tenu compte de ce transfert.

L'étude expérimentale a été effectuée essentiellement sur des oléfines terminales RCH = CH_2 , dont un examen préliminaire (cf annexe II) a montré que la réactivité de la double liaison est sensiblement équivalente pour les radicaux carbamoyles $^{\cdot}CONH_2$ lorsqu'on passe de l'hexène - 1 à l'hexadécène - 1. Certains autres hydrocarbures éthyléniques ont été utilisés en vue de vérification (cyclohexène, cyclododécène, octène - 2, etc...). Nous avons réalisé la plupart des expériences avec le dodécène - 1.

A. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Choix du solvant

Les hydrocarbures éthyléniques et le formamide étant très peu miscibles il est indispensable de les dissoudre dans un solvant commun. Ce solvant doit répondre aux impératifs suivants :

- transparence aux radiations ultra-violettes dans la gamme de longueurs d'onde utilisées,
- inertie chimique vis à vis des réactifs et notamment vis à vis de l'acétone excitée,
- posséder une chaîne carbonée saturée.

Toutes ces raisons nous ont amenés à choisir le tertio-butanol $(CH_3)_3COH$. Cet alcool, bon solvant, n'absorbe que les radiations de longueur d'onde inférieures à 230 nm ; d'autre part il ne possède pas d'hydrogène labile en α de la fonction alcool, et de ce fait ne s'additionne pas sur les doubles liaisons lorsqu'il est en présence de radicaux libres (66). De nombreuses réactions initiées par des peroxydes organiques sont en effet réalisées dans le tertio-butanol.

Au cours d'essais qualitatifs effectués au laboratoire en vue de déterminer la réactivité des solvants possibles de l'oléfine et du formamide (alcools et éthers) vis à vis de l'acétone excitée, c'est le tertiobutanol qui s'est révélé le plus inerte (voir annexe II).

2. Choix des sources lumineuses

Parmi les sources de lumière ultra-violette disponibles, le choix devra être fonction des spectres d'absorption des réactifs. Pour exciter l'acétone, nous avons à notre disposition trois types de sources à basse pression de mercure émettant respectivement des radiations centrées sur 253,7, 300 et 350 nm, ainsi que les lampes à moyenne pression de mercure dont le spectre de raies, convenablement filtrées, fournit des radiations voisines de 300 nm.

La description de ces sources et leur répartition spectrale figurent dans l'annexe I.

Parmi les composés présents dans le milieu réactionnel (tertiobutanol, oléfine formamide, acétone), seuls le formamide et l'acétone absorbent les radiations comprises entre 250 et 350 nm. L'étude des spectres respectifs du formamide et de l'acétone (fig. 1) nous a amenés à choisir préférentiellement la source lumineuse émettant selon une bande centrée sur 300 nm, ou la lampe à moyenne pression de mercure émettant notamment la raie 313 nm. Sur la figure 10 nous avons réuni les spectres d'absorption des différents réactifs. Nous constatons que, aux environs de 250 nm le formamide qui est utilisé en grande concentration, absorbe fortement ces radiations, alors qu'il est transparent pour celles qui sont voisines de 300 nm, région d'absorption de l'acétone.

(a) t. butanol (FLUKA) cuve ép^{r} 0,5 cm

(b) Formamide (FLUKA) 10 Ml^{-1} dans t. butanol cuve ép^{r} 0,1 cm

(c) Formamide (FLUKA) 10 Ml^{-1} dans t. butanol cuve ép^{r} 0,5 cm

(d) Acétone (PROLABO) 0,105 Ml^{-1} dans t. butanol cuve ép^{r} 0,5 cm

(e) Acétone (PROLABO) 0,21 Ml^{-1} dans t. butanol cuve ép^{r} 0,5 cm

Spectres effectués à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A. référence: t butanol pur

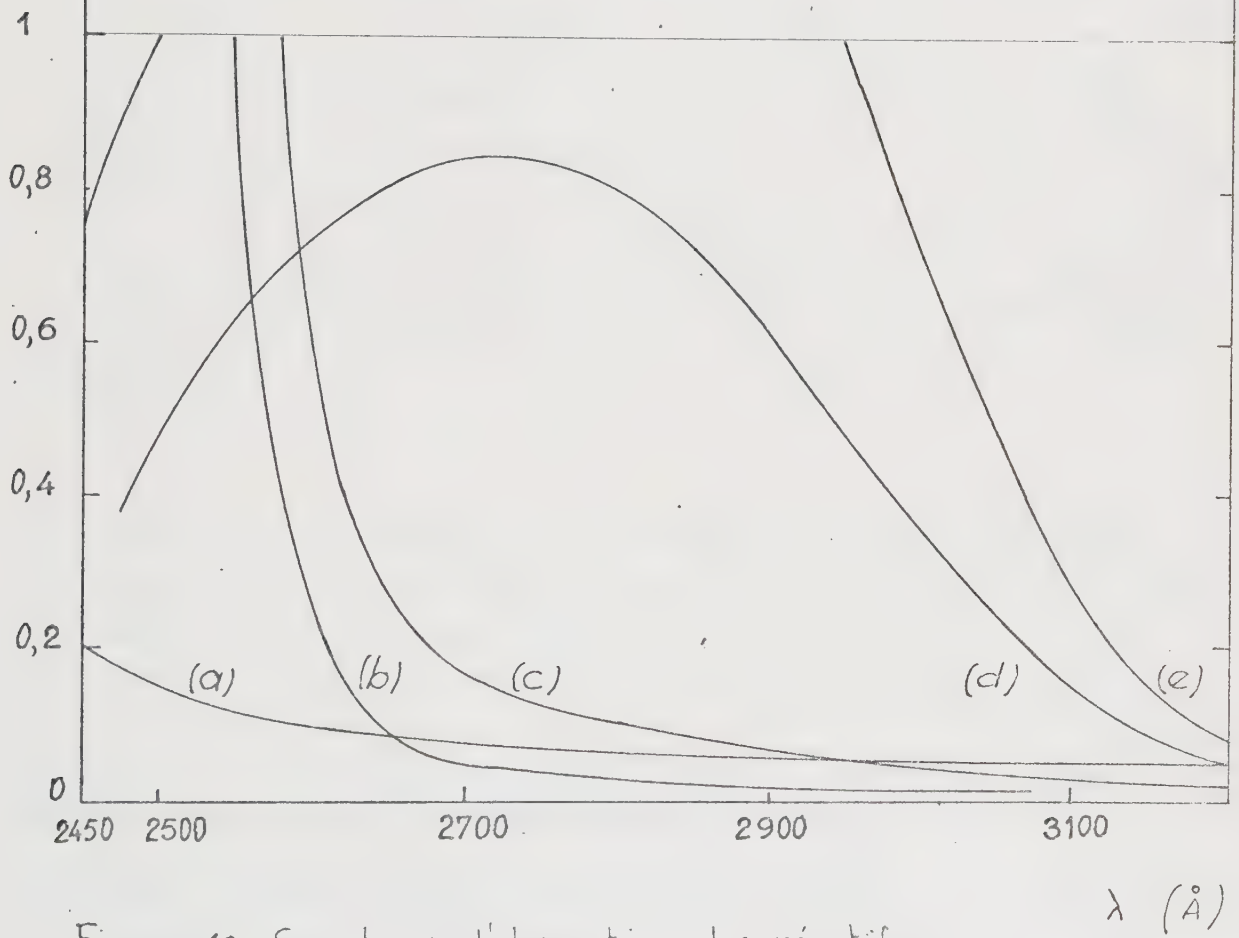


Figure 10. Spectres d'absorption des réactifs.

Les conditions idéales seraient réunies dans une source monochromatique émettant entre 270 et 280 nm.

Nous remarquons également que la lampe émettant à 350 nm est insuffisante pour exciter efficacement l'acétone.

3. Choix du réacteur

Différents types de réacteurs ont été utilisés. Ils sont décrits en détail dans l'annexe I. Un certain nombre d'études préliminaires ont été effectuées dans un réacteur de type RAYONET (Southern New-England U.V. Company) à source lumineuse externe (cf. annexe II). L'essentiel des résultats provient de réacteurs photochimiques à lampe plongeante du type de celui qui a été utilisé lors de la photosynthèse de l'éthane-diamide (voir la première partie). Une double enveloppe externe permet de thermostater le système ; on obtient un dégazage efficace de la solution ainsi qu'une agitation homogène grâce à un courant d'azote passant à travers le verre fritté situé à la base du réacteur.

Une description détaillée de ces différents réacteurs est donnée dans l'annexe I avec un exposé du mode opératoire suivi afin d'effectuer les irradiations en l'absence d'oxygène.

B. PRODUITS DE LA REACTION DE PHOTOAMIDATION IDENTIFIES

Nous avons classé ces produits par fonction, à savoir :

- fonction amide
- fonction alcool
- fonction cétone
- bifonctionnels

Les méthodes de séparation et d'identification sont exposés dans l'annexe I ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour leur dosage.

1. Fonction amide

a - Un alcane-amide primaire, résultant de l'addition de formamide sur la double liaison selon la règle anti-Markownikov :

$$R\ CH = CH_2 + HCONH_2 \longrightarrow R\ CH_2\ CH_2\ CONH_2$$

C'est le produit principal de la réaction ; mais dans certaines conditions opératoires le pourcentage de ce produit par rapport au taux d'oléfine consommé peut être faible.

b - Un alcane-amide provenant de l'addition selon la règle de Markownikov du radical $\dot{C}ONH_2$ sur la double liaison (la réaction d'addition ionique du formamide sur une oléfine n'est pas connue) :

$$R\ CH = CH_2 + HCONH_2 \longrightarrow R\ CH\ (CONH_2)\ CH_3$$

c - Un alkyl succinamide produit vraisemblablement par l'addition du radical $\dot{C}ONH_2$ sur le radical provenant de l'oléfine :

$$R\ \dot{C}HCH_2CONH_2 + \dot{C}ONH_2 \longrightarrow RCH\ (CONH_2)\ CH_2\ CONH_2$$

d - Des télomères à fonction amide ; l'addition du radical $R\ \dot{C}HCH_2CONH_2$ sur le carbone terminal de la double liaison, donne un radical branché :

$$R\ \dot{C}HCH_2CONH_2 + H_2C = CH\text{-}R \longrightarrow RCH\ (CH_2\dot{C}HR)\ CH_2CONH_2$$

qui conduit à un amide dénommé télomère 2-1 car il contient deux unités oléfiniques, pour un groupe $CONH_2$.

Si la concentration du milieu réactionnel en oléfine est suffisante, ce radical branché peut à son tour se fixer sur une double liaison et conduire à un télomère 3-1. Nous n'avons pas identifié de télomères supérieurs. ELAD signale des télomères 4-1 (2).

Il existe vraisemblablement des télomères répondant à l'addition Markownikov.

e - Ethane-diamide

Lorsqu'on travaille à faible concentration en oléfine (inférieure à $0{,}01\ M1^{-1}$), on voit apparaître des cristaux blancs d'éthane-diamide provenant de la dimérisation des radicaux $\dot{C}ONH_2$. A concentration plus élevée en oléfine, il se forme peu d'oxamide.

2. Fonction alcool

a - Alkyl diméthyl carbinol

On isole parmi les produits de la réaction un alcool tertiaire de formule :

$$RCH_2\ CH_2\left[C(OH)\ (CH_3)_2\right]$$

Cet alkyl diméthyl carbinol provient de l'addition du radical semi-pinacol $(CH_3)_2\dot{C}OH$ sur l'oléfine. On connaît également le télomère 2-1 de cet alcool.

b - Tétramethyl pinacol

Lors de la distillation des produits de réaction a été isolé le tétraméthyl-pinacol :

$$\left[(CH_3)_2\quad COH\right]_2$$

dimère du radical semi-pinacol.

3. Fonction cétone

Dans les conditions normales de photosynthèse de l'alkylamide, on observe la formation de traces d'une méthyl cétone qui dérive de l'addition du radical acétonyle $\dot{C}H_2COCH_3$ sur l'oléfine. Lorsqu'on travaille à des concentrations suffisamment élevées en acétone (plusieurs moles par litre), on peut favoriser sa formation. Le radical acétonyle est créé à la suite de l'attaque d'une molécule d'acétone par le radical carbamoyle ou par le radical R $\dot{C}HCH_2CONH_2$ par exemple. L'addition de l'acétone sur les oléfines par voie purement radicalaire a été réalisée par RIECHE (75-77). La séquence réactionnelle est la suivante :

$$CH_3COCH_3 + \dot{C}ONH_2 \longrightarrow \dot{C}H_2COCH_3 + HCONH_2$$

$$\dot{C}H_2COCH_3 + H_2C = CH\text{-}R \longrightarrow R\ \dot{C}HCH_2CH_2COCH_3$$

etc...

On a également observé le télomère 2-1 de cette méthyl cétone.

4. Produits bifonctionnels

a - Amide α -hydroxyisobutyrique

Il se forme de très petites quantités de ce produit que nous avons rencontré lors de l'étude de la photosynthèse de l'éthane-diamide (voir la première partie, chapitre II). Nous rappelons sa formule :

$$(CH_3)_2\ C\ (OH)\ CONH_2$$

b - (Hydroxy-1 isopropyl) -2 alkylamide

Ce produit de formule :

$$R - CH\ \left[C\ (OH)\ (CH_3)_2\right] - CH_2 - CONH_2$$

résulte d'une réaction de terminaison entre le radical R $\dot{C}HCH_2CONH_2$ et le radical semi-pinacol.

On a reporté en annexe (annexe II) le compte rendu d'un certain nombre d'expériences préliminaires dans lesquelles nous avons favorisé par le jeu des variations des conditions opératoires, la formation d'une ou plusieurs espèces chimiques par rapport aux autres. Ceci nous a permis de les isoler plus facilement et d'effectuer une approche cinétique.

Rappelons en conclusion que tous ces composés sont inactifs chimiquement entre eux et sur les réactifs. D'autre part ces produits n'absorbent pas les radiations ultra-violettes propres à exciter l'acétone ; la méthylcétone mentionnée ci-dessus est produite en quantités trop faibles pour absorber les photons de façon appréciable.

C. INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LA REACTION DE PHOTOAMIDATION

Nous avons étudié l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la cinétique d'apparition des produits suivants :

- l'alcane amide,
- le télomère 2-1 de l'amide,
- l'alkyl diméthycarbinol,
- l'alkylméthylcétone.

Les paramètres dont on a envisagé la variation sont les suivants :

- temps,
- concentration initiale en oléfine,
- concentration en formamide,
- concentration en acétone,
- puissance de la source lumineuse.

On a étudié en outre l'influence du temps sur la concentration en oléfine pour diverses concentrations initiales.

L'analyse de ces résultats doit ainsi nous permettre un traitement cinétique ultérieur plus approfondi.

Pour des raisons de clarté et de simplification, nous avons présenté les résultats graphiquement ; nous avons porté dans la même figure les variations de production des espèces formées au cours de la réaction en fonction du paramètre considéré. Les résultats des mesures sont reportés dans l'annexe IV.

Les conditions opératoires, ainsi que les commentaires éventuels précèderont chaque figure. Les conditions constantes d'une expérience à l'autre, sont les suivantes :

Température : 40°C
Source : lampe R.P.R. 3000 Å

Remarques :

1 - *L'échelle des coordonnées est la même pour tous les graphiques d'une même figure, afin de mieux contrôler l'importance relative de chacun des produits.*

2 - *Le télomère 2-1 sera reporté en unités arbitraires, correspondant aux aires obtenues dans le dosage chromatographique (voir annexe I). Il n'a pas été isolé suffisamment de télomère 2-1 pur pour faire des solutions étalons.*

3 - *On n'a pas envisagé au cours de cette étude la variation de concentration en formamide ; ce dernier est en effet toujours utilisé en grand excès par rapport à l'hydrocarbure éthylénique.*

1 - DUREE DE L'IRRADIATION

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe a).
Volume : 100 ml
$[\text{Oléfine}]_o$: 0,06 mole l^{-1}
[Formamide] : 10,08 mole l^{-1}
[Acétone] : 0,5 mole l^{-1}

Malgré la diminution de la concentration en oléfine, la production d'amide et de télomère croissent presque linéairement en fonction du temps pendant environ 70 minutes. Au-delà la production d'amide est très ralentie ; quant au télomère, il ne s'en forme plus. On n'observe rien de notable pour le carbinol et la méthylcétone.

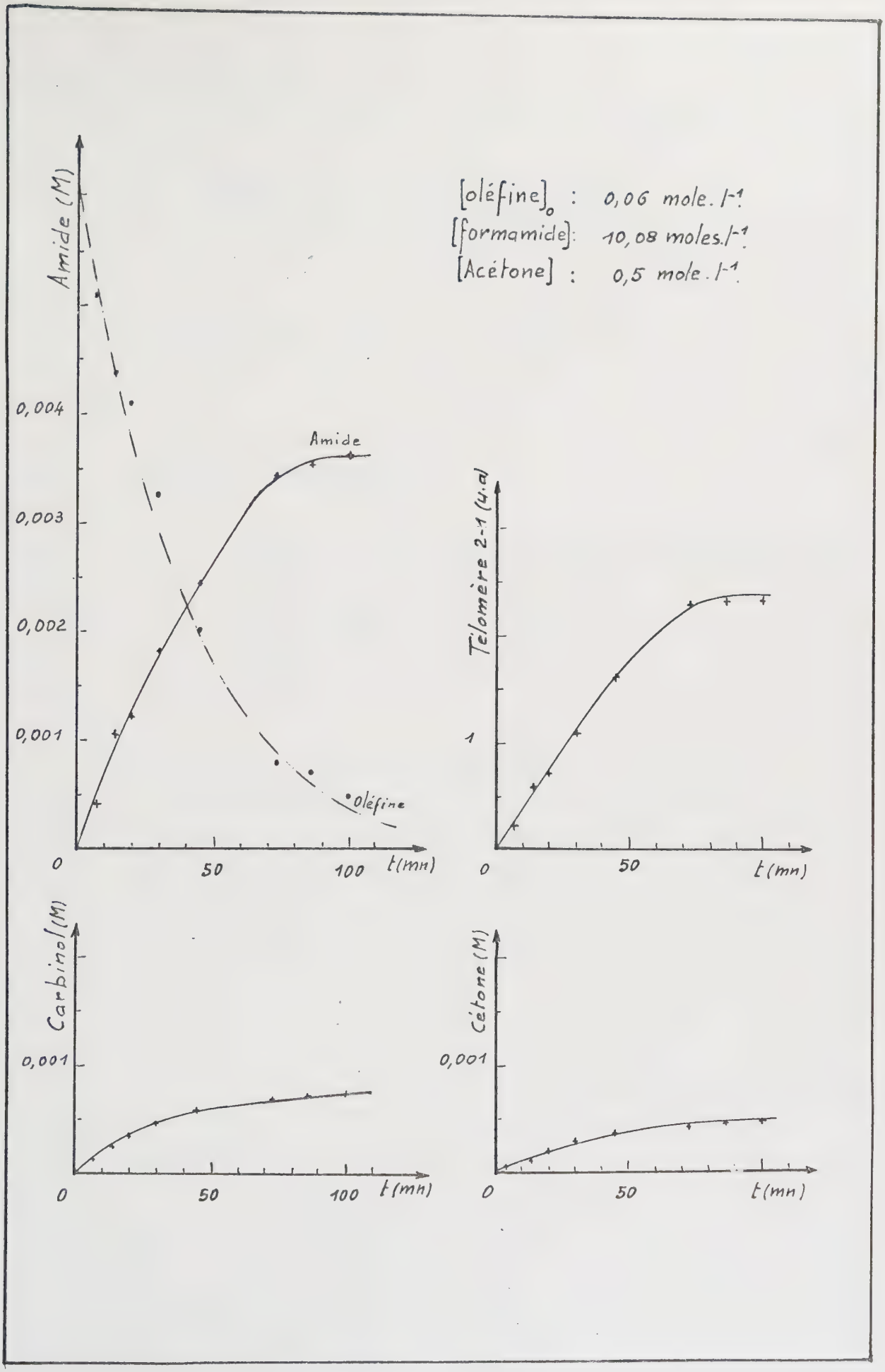


Figure 11 . Effet de la durée d'irradiation

2 - CONCENTRATION INITIALE EN OLEFINE

a - Cinétique de disparition de l'oléfine

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe a)
Volume : 100 ml
[Formamide] : 2,52 moles l^{-1}
[Acétone] : 0,5 mole l^{-1}

Le graphique montre qu'à mesure que la concentration initiale en oléfine augmente (ici de 0,02 à 0,05 mole l^{-1}) les temps de demi-réaction croissent de 18 à 31 minutes. Dans une réaction en chaîne d'addition, ce fait indique que l'oléfine est soumise à une attaque allylique de la part d'un porteur de chaîne. (Seconde partie).

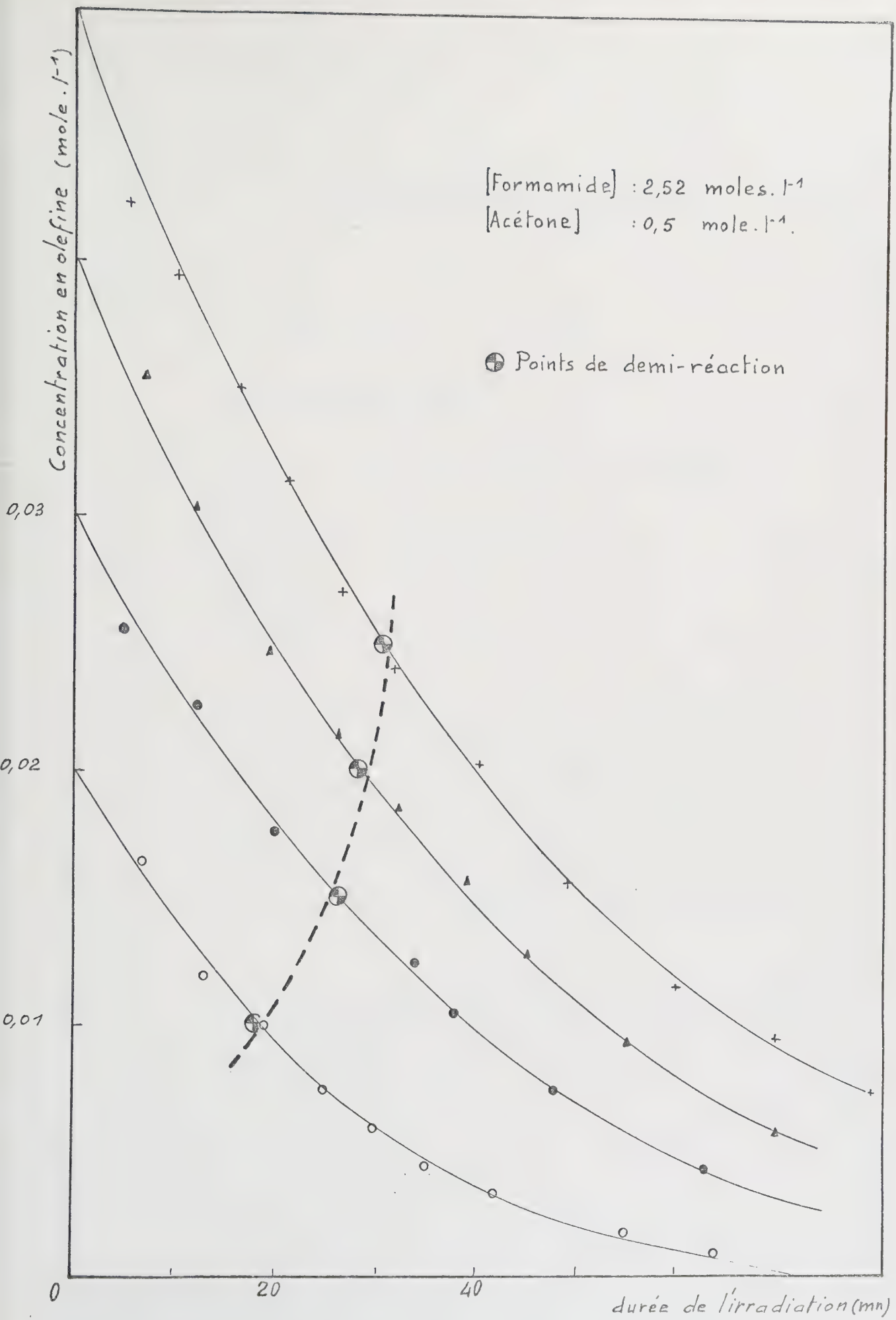


Figure 12 . Temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale en oléfine.

2 - CONCENTRATION INITIALE EN OLEFINE (suite)

b - Cinétique d'apparition des produits

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.117 (paragraphe a)
Volume : 100 ml
[Formamide] : 10,08 moles l^{-1}
[Acétone] : 0,5 mole l^{-1}
Durée des irradiations : 30 minutes.

On peut voir notamment que la production d'amide passe par un optimum pour une concentration initiale en oléfine voisine de 0,1 mole par litre, alors que la production en télomère 2-1 croît constamment. Un optimum est également observable pour la méthylcétone. A partir d'une concentration initiale en oléfine de 0,09 mole par litre, le carbinol devient indépendant de cette concentration.

Les résultats obtenus pour l'amide confirment la possibilité d'une réaction d'attaque allylique sur l'oléfine (Seconde partie).

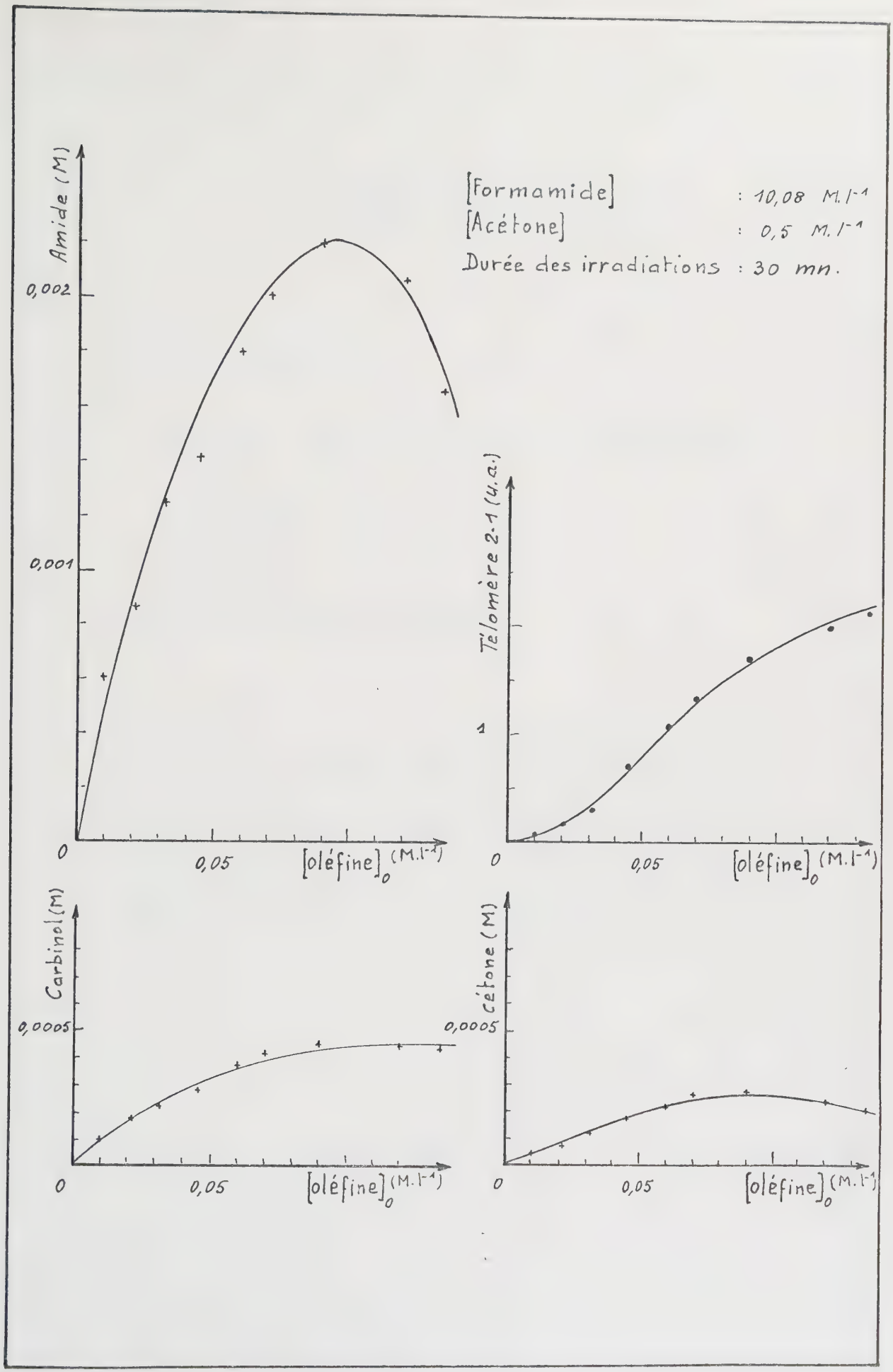


Figure 13. Effet de la concentration initiale en oléfine.

3 - CONCENTRATION EN FORMAMIDE

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe a)
Volume : 100 ml
$[\text{Oléfine}]_o$: 0,06 mole l^{-1}
[Acétone] : 0,5 mole l^{-1}
Durée des irradiations : 30 minutes

La production d'amide est constamment croissante en fonction de ce paramètre ; on observe néanmoins un ralentissement à partir de 5 moles par litre. Le télomère 2-1 présente une variation analogue ; sa production se stabilise à partir d'une concentration en formamide de 10 moles par litre. Carbinol et cétone sont peu influencés par ce paramètre.

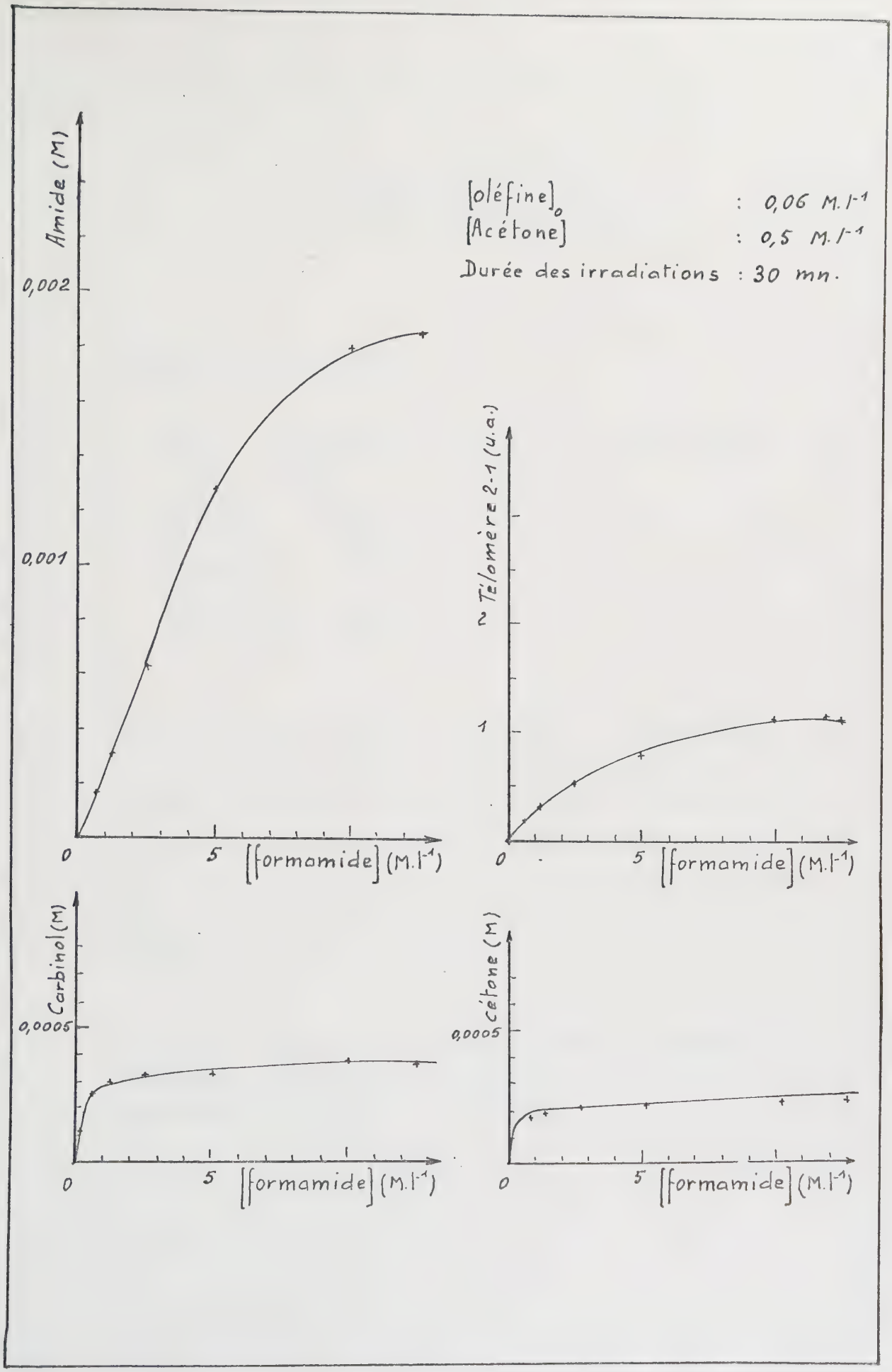


Figure 14. Effet de la concentration en formamide.

4 - CONCENTRATION EN ACETONE

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe b)
Volume : 800 ml
$[\text{Oléfine}]_o$: 0,06 mole l^{-1}
[Formamide] : 10,08 moles l^{-1}
Durée des irradiations : 30 minutes.

Amide et télomère semblent suivre, d'après le graphique, une loi de variation identique en fonction de la concentration en acétone, paramètre qui conditionne l'intensité absorbée dans le réacteur. On obtient un optimum pour 0,15 mole par litre d'acétone ; au-delà, la production baisse notablement. Ce fait est caractéristique de vitesses locales d'ordre fractionnaire par rapport à l'intensité absorbée. (Seconde partie et annexe III)

Le carbinol semble, dans une certaine mesure, indépendant de la concentration en acétone ; la production de méthylcétone croît linéairement en fonction de ce paramètre.

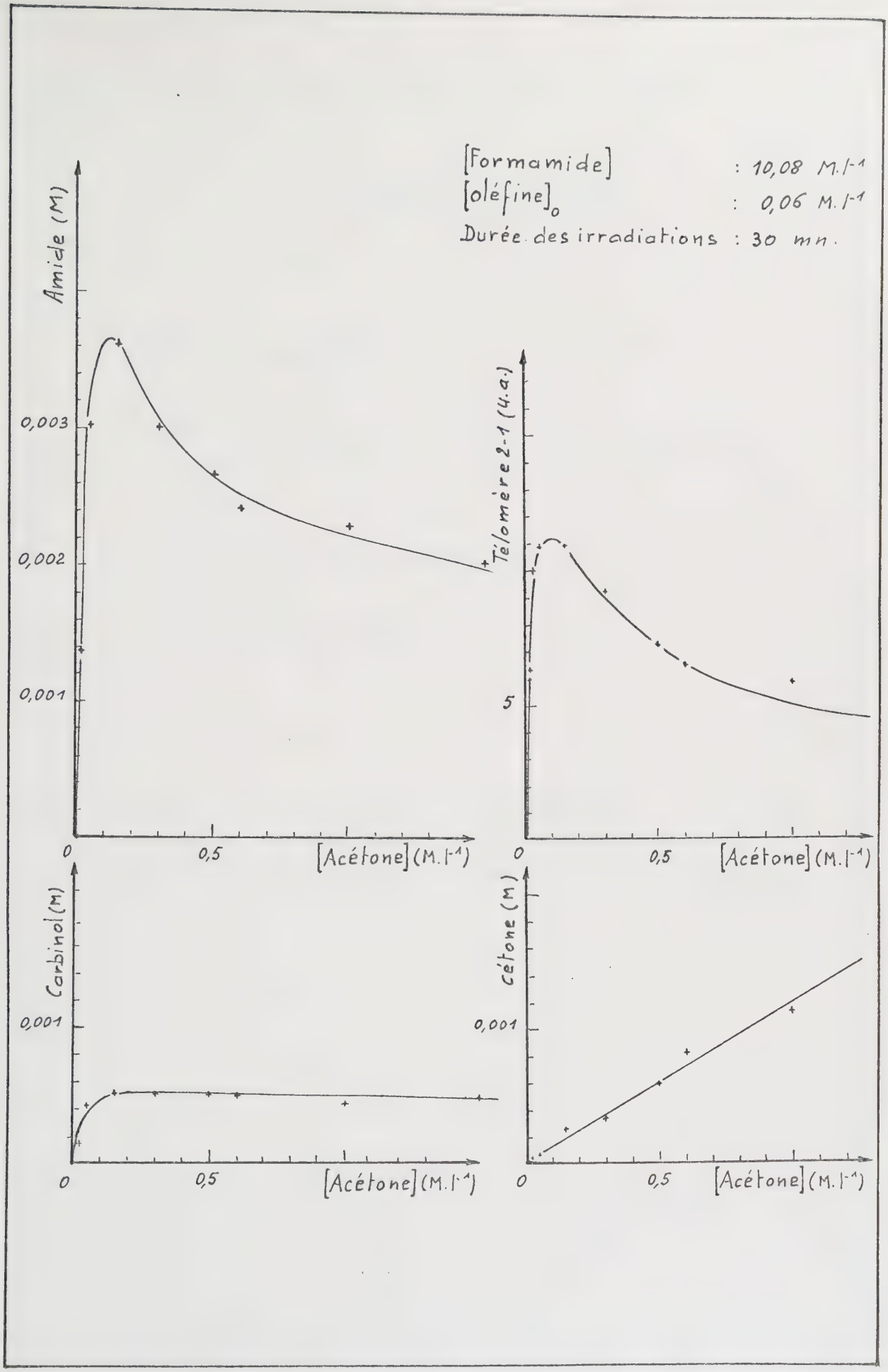


Figure 15. Effet de la concentration en acétone.

5 - PUISSANCE DE LA SOURCE

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe a)

Volume : 100 ml

$[\text{Oléfine}]_o$: 0,06 mole l^{-1}

$[\text{Formamide}]$: 10,08 moles l^{-1}

Durée des irradiations : 30 minutes.

On note une croissance régulière de la production de chacune des espèces considérées en fonction de ce paramètre, la concavité des courbes étant tournée vers l'axe des puissances de la source.

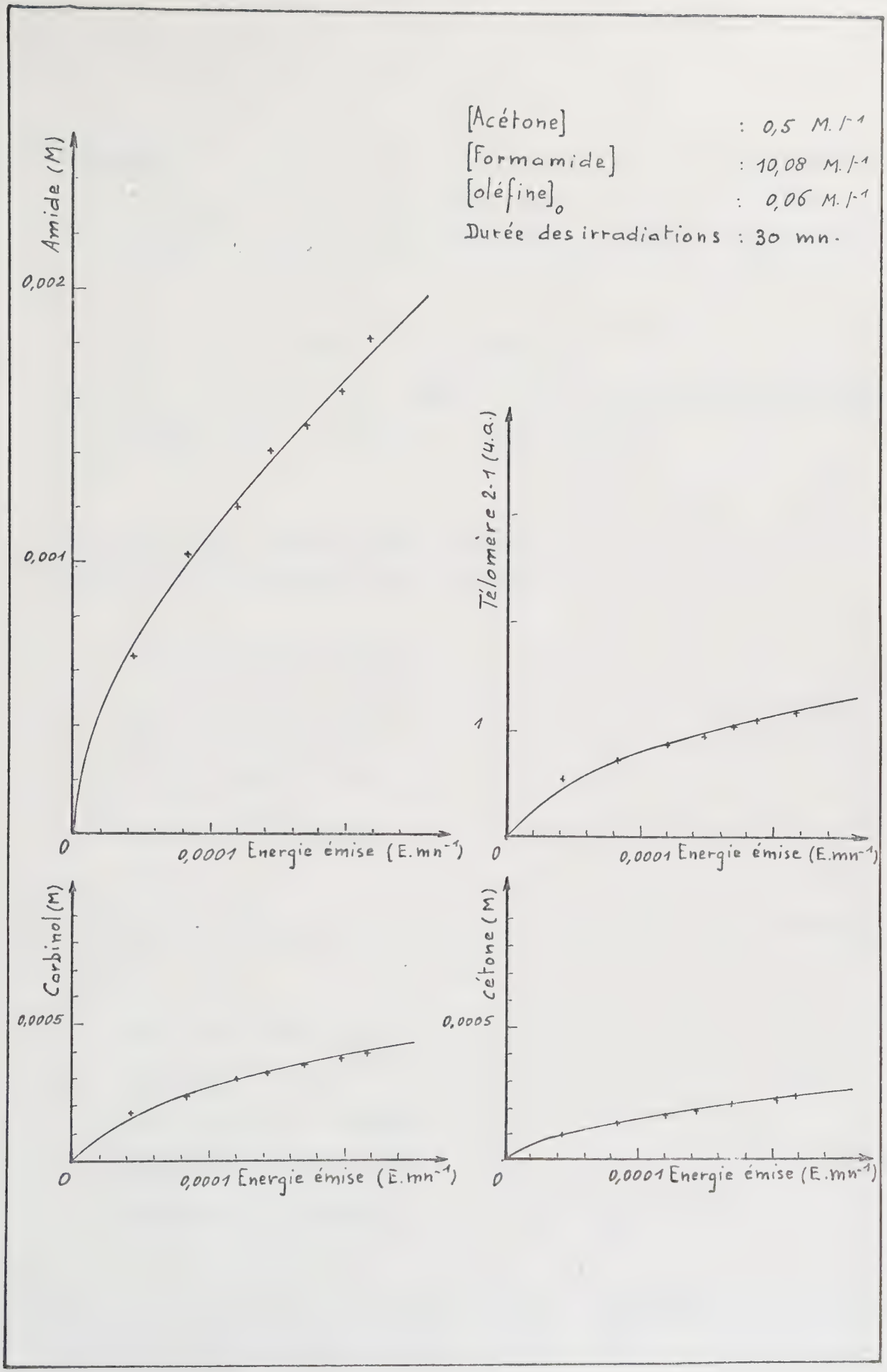


Figure 16. Effet de la puissance de la source..

D. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre au point les conditions expérimentales de photosynthèse d'amides par :

- le choix du solvant, le tertio-butanol,
- le choix de la source, lampes à basse et moyenne pression de mercure,
- l'élaboration de réacteurs à lampe plongeante.

On a identifié un certain nombre de produits synthétisés au cours de la réaction de photoamidation, dont les principaux sont :

- un alcane amide primaire,
- un amide branché, contenant deux unités oléfiniques pour une fonction amide (télomère 2-1),
- un alkyldiméthyl carbinol
- une alkylméthyl cétone.

On a contrôlé l'effet, sur la production de ces espèces, des paramètres suivants :

- durée des irradiations,
- concentration initiale en oléfine,
- concentration en formamide,
- concentration en acétone,
- puissance de la source.

En vue de l'élaboration du modèle cinétique, on retiendra de cette étude les points remarquables suivants :

- les temps de demi-réaction augmentent en même temps que la concentration initiale en oléfine.

- on observe un optimum de la production d'amide en fonction de la concentration initiale en oléfine,
- on observe également un optimum de l'amide et du télomère 2-1 en fonction de la concentration en acétone.

Si l'on se réfère à l'étude entreprise dans la seconde partie sur les aspects cinétiques des réactions en chaîne d'addition radicalaires sur les oléfines, on est en mesure d'affirmer que la réaction d'amidation, outre la téloméri-sation, comporte une attaque allylique sur l'hydrocarbure éthylénique.

- II -

MODELE CINETIQUE DE LA REACTION

A partir des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent faisant apparaître l'influence des différents paramètres, et à la lumière de l'étude cinétique générale effectuée dans la seconde partie de ce mémoire, il nous est possible de proposer un modèle cinétique plausible de la réaction d'amidation. Pour que le modèle soit susceptible d'un traitement mathématique, il faut que le schéma réactionnel ne soit pas trop complexe, mais qu'il contienne l'essentiel des réactions gouvernant la cinétique globale d'amidation. Il est donc nécessaire de négliger un certain nombre de réactions secondaires, telles les réactions conduisant au carbinol ou à la méthylcétone.

Le but du modèle est, non seulement de représenter les grandes tendances du système, mais aussi de rendre compte des propriétés caractéristiques qui peuvent être associées au type de transformation que nous étudions : la photoamidation des oléfines. Nous ne prétendons pas reproduire quantitativement les résultats expérimentaux ainsi que cela fut possible pour l'éthane-diamide.

A - SCHEMA REACTIONNEL

Nous allons faire ressortir par ce schéma les grands points de la réaction d'amidation, à savoir :

- initiation,
- réaction en chaîne,
- télomérisation,
- attaque allylique,
- ruptures.

Initiation

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} \cdots\cdots \longrightarrow {}^3[CH_3COCH_3] \qquad I_a$$

$${}^3[CH_3COCH_3] \longrightarrow CH_3COCH_3 \qquad k_1$$

$${}^3[CH_3COCH_3] + HCONH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}CONH_2 + (CH_3)_2\dot{C}OH \qquad k_2$$

Propagation

$$RCH_2CH = CH_2 + \dot{C}ONH_2 \longrightarrow RCH_2\dot{C}H\text{-}CH_2CONH_2 \qquad k_3$$

$$RCH_2\dot{C}HCH_2CONH_2 + HCONH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2CONH_2 + \dot{C}ONH_2 \qquad k_4$$

Télomérisation

$$RCH_2\,{}^{\cdot}CHCH_2\,CONH_2 + RCH_2 - CH = CH_2 \longrightarrow RCH_2CH\,(CH_2\dot{C}HCH_2R)\,CH_2CONH_2 \qquad k_5$$

$$RCH_2CH\,(CH_2\dot{C}HCH_2R)\,CH_2CONH_2 + HCONH_2 \longrightarrow RCH_2CH\,(CH_2CH_2CH_2R)\,CH_2CONH_2 + \dot{C}ONH_2 \qquad k_6$$

Attaque allylique

$$RCH_2CH = CH_2 + \dot{C}ONH_2 \longrightarrow R\dot{C}HCH = CH_2 + HCONH_2 \qquad k'_3$$

Ruptures

$$2\,\dot{C}ONH_2 \longrightarrow (CONH_2)_2 \qquad k_7$$

$$\dot{R}CHCH = CH_2 + CONH_2 \longrightarrow \text{produits} \qquad k_8$$

$$2\ \dot{R}CHCH = CH_2 \longrightarrow \text{produits} \qquad k_9$$

Remarques :

1. *La constante k_5 de la première télomérisation est suffisante pour exprimer la concurrence entre la réaction d'addition sur l'oléfine et les réactions successives de télomérisation.*

2. *Il est plausible de penser que l'attaque allylique est effectuée par le vecteur de chaîne $\dot{C}ONH_2$, qui est de stabilité moyenne ; il n'est cependant pas exclu qu'une telle réaction soit effectuée également par le radical $RCH_2\dot{C}HCH_2CONH_2$.*

3. *On a retenu uniquement trois réactions de terminaisons symétriques pour des raisons évidentes de simplification. En effet le système d'équations devient rapidement insoluble, selon la nature et le nombre des réactions de ruptures.*

Avec le système choisi on peut effectuer l'approximation mathématique selon laquelle la vitesse de recombinaison de deux radicaux différents est la moyenne géométrique des vitesses de recombinaison des radicaux entre eux ; soit, ici :

$$k_8 = \sqrt{k_7\ k_9} \qquad [36]$$

Cette approximation est souvent grossière, ainsi que nous avons pû le voir

en étudiant la photosynthèse de l'éthane-diamide (voir la première partie). Dans le cas que nous étudions, c'est le seul moyen de parvenir à des expressions analytiques calculables pour les vitesses locales.

4. *On a estimé négligeables vis-à-vis des réactions retenues, les réactions de rupture hétérogène sur les parois.*

B - EXPRESSION DES VITESSES LOCALES

Le calcul est effectué dans l'hypothèse d'un régime quasi stationnaire ; on estime que ce régime est atteint très rapidement dès l'absorption des photons par le milieu réactionnel. Il s'applique aux espèces suivantes :

- acétone dans l'état excité triplet
- radicaux libres
- radical allylique.

Le régime stationnaire implique l'égalité des vitesses d'initiation et de terminaison :

$$I_a \quad \frac{k_2 \ [F]}{k_1 + k_2 \ [F]} = k_7 \quad [\dot{CONH_2}]^2 + 2\, k_8 \quad [\dot{CONH_2}]\,[\dot{D}] + k_9 \quad [\dot{D}]^2$$

avec :

$[F]$: concentration en formamide

$[D]$: concentration en radicaux allyliques

On fait apparaître le rendement quantique de radicalisation photochimique du formamide :

$$\frac{k_2 \ [F]}{k_1 + k_2 \ [F]} = \varphi_r \qquad [7]$$

Il reste donc :

$$\sqrt{I_a \varphi_r} = \sqrt{k_7} \left[\dot{C}ONH_2\right] + \sqrt{k_9} \left[D^{\cdot}\right] \qquad [37]$$

lorsque on utilise l'approximation mentionnée plus haut sur les constantes de vitesse de terminaison c'est-à-dire, $k_8 = \sqrt{k_7 \; k_9}$.

Si l'on fait ensuite la somme des équations exprimant l'état stationnaire pour les espèces radicalaires suivantes :

- $\dot{C}ONH_2$
- $RCH_2\dot{C}H - CH_2 - CONH_2$
- $RCH_2CH\ (CH_2\dot{C}HCH_2R)\ CH_2CONH_2$

on obtient une nouvelle équation à partir de laquelle il est possible de calculer $\left[\dot{C}ONH_2\right]$ en utilisant la relation [37] ; soit :

$$\left[\dot{C}ONH_2\right] = \frac{I_a \varphi_r}{\sqrt{k_7 \; I_a \varphi_r} + k'_3 \; [D]} \qquad [38]$$

$[D]$: concentration en oléfine.

Connaissant l'expression donnant la concentration en radicaux carbamoyles, on en déduit simplement la concentration en radicaux $RCH_2\dot{C}HCH_2CONH_2$ que nous appellerons $R^{\cdot}_1$:

$$\left[R^{\cdot}_1\right] = \frac{k_3 \; [D]}{k_4 \; [F] + k_5 \; [D]} \times \frac{I_a \varphi_r}{\sqrt{k_7 \; I_a \varphi_r} + k'_3 \; [D]} \qquad [39]$$

D'où les vitesses locales :

. Vitesse locale d'amidation :

$$\frac{d\ [Am]}{dt} = k_4\ [R_1^{\cdot}]\ [F]$$

$$\frac{d\ [Am]}{dt} = k_3\ [D]\ \frac{k_4\ [F]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]}\ x\ \frac{I_a\ \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r} + k'_3\ [D]} \qquad [40]$$

. Vitesse locale de télomérisation :

$$\frac{d\ [Tel]}{dt} = k_5\ [R_1^{\cdot}]\ [D]$$

$$\frac{d\ [Tel]}{dt} = k_3\ [D]\ \frac{k_5\ [D]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]}\ x\ \frac{I_a\ \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r} + k'_3\ [D]} \qquad [41]$$

. Vitesse locale de consommation d'oléfine :

$$-\frac{d\ [D]}{dt} = [\dot{C}ONH_2]\ [D]\ \left\{ (k_3 + k'_3) + k_5\ \frac{k_3\ [D]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]} \right\} \qquad [42]$$

C - VITESSE MOYENNE DE PRODUCTION D'AMIDE

La mesure de la vitesse locale n'est pas accessible à l'expérience ; on observe seulement une vitesse moyenne de production. Le contrôle expérimental du modèle impose donc d'exprimer ces vitesses moyennes. Nous avons vu, dans la seconde partie de ce mémoire qu'il y a impossibilité de résoudre analytiquement le problème, et que l'on peut simplement écrire, par exemple pour l'amide :

$$\left\{ \frac{d\ [Am]}{dt} \right\}_{\text{moyenne}} = \overline{\frac{d\ [Am]}{dt}} = k_4\ [F]\ \frac{k_3\ [D]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]} \int_v \frac{I_a\ \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r} + k'_3\ [D]}\ dv \qquad [43]$$

v étant le volume du réacteur.

On applique le même traitement aux autres espèces dont on veut calculer la production. Le calcul numérique, au moyen de coefficients plus ou moins arbitraires (voir plus loin la détermination des coefficients, lors de l'exploitation mathématique des résultats expérimentaux chapitre IV (p. 131) 3ème partie, nous permet cependant de discerner les tendances du système sous l'influence de paramètres tels que I_a ou $[D]$, l'intensité absorbée ou la concentration en oléfine.

Enfin on exprime le terme I_a en fonction des paramètres qui le définissent ; nous avons vu, dans la seconde partie que dans le cas d'un réacteur cylindrique à symétrie de révolution l'expression de l'intensité absorbée par unité de volume est :

$$(I_a)_g = \sum_{\lambda} \frac{W_\lambda}{2\ \pi\ r_1}\ \varepsilon_\lambda\ [A]\ \exp.\ \left[-\varepsilon_\lambda\ [A]\ (r - r_o) \right] \qquad [30']$$

Dans cette expression :

W_λ : exprime la puissance de la lampe à la longueur d'onde λ ,

r : exprime la distance radiale d'un point du réacteur à l'axe de la source,

L : la hauteur de la source,

$\mathcal{E}_\lambda$: le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante, ici l'acétone,

$[A]$: la concentration en acétone,

r_o : le rayon du porte-lampe.

Pour l'estimation de ces vitesses moyennes, nous supposons que l'agitation du réacteur est suffisante pour que les concentrations en formamide, oléfine et acétone soient uniformes dans le volume. Nous avons donc ainsi, en principe, défini tous les paramètres de la réaction de photoamidation, dans le cadre de ce modèle ; paramètres que l'on peut classer en deux groupes :

- Paramètres chimiques : concentration des réactifs (oléfine et formamide).
- Paramètres physiques : concentration en acétone, puissance de la source, géométrie du réacteur.

D - IMPLICATIONS DU MODELE

Afin de mettre en évidence les rapports des constantes de vitesse des réactions concurrentes, nous avons introduit les coefficients suivants, qui nous serviront lors de l'exploitation mathématique du modèle :

$$A_1 = k'_3/k_3 \qquad \text{(sans dimension)}$$

$$A_2 = k_1/k_2 \qquad \text{(mole } 1^{-1}\text{)}$$

$$A_3 = k_4/k_5 \qquad \text{(sans dimension)}$$

$$A_4 = \frac{1}{k_3}\sqrt{\frac{k_7}{I_a}} \qquad \text{(minute)}$$

$$A_5 = \frac{1}{I_a} \qquad \text{(mole}^{-1}\text{.l.minute)}.$$

Nous allons voir dans les paragraphes qui suivent l'influence, d'après le modèle, d'une part des paramètres chimiques, concentrations en oléfine et en formamide, sur les vitesses locales initiales de formation de l'amide et de son télomère et d'autre part l'influence des paramètres physiques, concentrations en acétone, puissance de la source, dimension du réacteur sur les vitesses moyennes de production d'amide.

1. Influence de la concentration initiale en oléfine sur les vitesses locales.

a - Vitesse locale initiale de production d'amide

Nous savons, d'après le modèle :

$$\left\{\frac{d\ [Am]}{dt}\right\}^{locale}_{t=o} = k_4\ [F]\ \frac{k_3\ [D]_o}{k_4\ [F] + k_5\ [D]_o} \cdot \frac{I_a\ \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r} + k'_3\ [D]_o}$$

On peut exprimer cette vitesse en fonction des coefficients A définis au paragraphe précédent :

$$\left\{\frac{d\ [Am]}{dt}\right\}^{locale}_{t=0} = A_3\ [F]\ \frac{[D]_o}{D_o + A_3\ [F]} \cdot \frac{1}{A_4 \sqrt{1 + \frac{A_2}{[F]} + A_1\ A_5 \left[1 + \frac{A_2}{[F]}\right]}\ [D]_o}$$

Afin de définir la variation de la vitesse locale initiale en fonction de la concentration initiale en oléfine $[D]_o$, nous allons calculer la dérivée de cette vitesse par rapport à $[D]_o$, soit :

$$\frac{\partial}{\partial [D]_o} \cdot \left\{ \frac{d\ [Am]}{dt} \right\}_{\substack{\text{locale} \\ t = 0}}$$

Le calcul montre que cette dérivée s'annule lorsque :

$$[D]_o^2 = \frac{A_3\ A_4\ [F]}{A_1\ A_5 \sqrt{1 + \frac{A_2}{[F]}}}$$

Nous aurons donc le tableau de variations suivant pour la vitesse locale d'amidation en fonction de $[D]_o$

Variation de la vitesse locale d'amidation en fonction de $[D]_o$

$[D]_o$	$0 \quad \left[\frac{A_3\ A_4\ [F]}{A_1\ A_5 \sqrt{1 + A_2/[F]}} \right]^{1/2} \quad 0$
$\left\{ \frac{d\ [Am]}{dt} \right\}_{\substack{\text{locale} \\ t = 0}}$	0 ↗ Vitesse maximale ↘ 0

La vitesse maximale pour la valeur correspondante de $[D]_o$ est la suivante :

$$\left(\left\{ \frac{d\ [Am]}{dt} \right\}_{\substack{\text{locale} \\ t = 0}} \right)_{max} = \frac{A_3\ [F] \left\{ 1 + A_2/[F] \right\}^{1/2}}{\left\{ A_4 + \left[A_1 A_3 A_5\ [F] \sqrt{1 + A_2/[F]} \right]^{1/2} \right\}^2}$$

Il existe donc, pour une certaine concentration en formamide, une valeur maximale de la vitesse d'amidation en fonction de la concentration initiale en oléfine. La concentration en oléfine au maximum varie avec la concentration en formamide. On peut se demander ce qu'elle devient quand $[F]$ croît ; on a pour cela calculé la dérivée par rapport à $[F]$ de l'expression de $[D]_o$ au maximum :

$$\left(\frac{d\,[D]_o}{d\,[F]}\right)_{max} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{A_3\ A_4}{A_1\ A_5}}\ [F]^{-3/2}\ \left(1 + A_2/[F]\right)^{-5/4}\left\{2\,[F] + 3A_2\right\} > 0$$

Cette expression est toujours positive ; nous voyons donc que lorsque la concentration en formamide croît, la concentration en oléfine correspondant à la vitesse locale maximale de production, croît également.

b - Vitesse locale initiale de production du télomère 2-1 de l'amide

L'expression donnant la vitesse locale de production de télomère 2-1 est la suivante :

$$\left\{\frac{d\,[Tel]}{dt}\right\}_{\substack{locale \\ t=0}} = k_5\ \frac{k_3\ [D]_o^{\,2}}{k_4\ [F] + k_5\ [D]_o}\ \cdot\ \frac{I_a\ \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a\ \varphi_r + k'_3\ [D]_o}}$$

que nous pouvons écrire :

$$\left\{\frac{d\,[Tel]}{dt}\right\}_{\substack{locale \\ t=0}} = \frac{[D]_o^{\,2}}{[D]_o + A_3\ [F]}\ \cdot\ \frac{1}{A_1 A_5\left\{1 + A_2/[F]\right\} + A_4\left\{1 + A/[F]\right\}}^{1/2}$$

Comme pour l'amide nous calculons la dérivée de cette vitesse par rapport à $[D]_o$:

$$\frac{\partial}{\partial [D]_o} \cdot \left\{ \frac{d\,[Tel]}{dt} \right\}_{t=0}^{locale} = \frac{\partial}{\partial [D]_o} \cdot \frac{[D]_o^2}{\left\{ [D]_o + \gamma \right\} \left\{ \alpha [D]_o + \beta \right\}}$$

avec : $\gamma = A_3 \, [F]$

$$\beta = A_4 \sqrt{1 + A_2 / [F]}$$

$$\alpha = A_1 \, A_5 \left\{ 1 + A_2 / [F] \right\}$$

La dérivée a la valeur suivante :

$$\frac{[D]_o^2 \; (\alpha\gamma + \beta) + 2\beta\gamma [D]_o}{\left[\left([D]_o + \gamma \right) \left(\alpha [D]_o + \beta \right) \right]^2} > 0$$

Cette expression est toujours positive ; donc la <u>vitesse locale initiale de télomérisation croît constamment lorsque la concentration initiale en oléfine croît</u>.

<u>Remarque</u> :

<u>Rendement chimique de la réaction en amide</u> :

Le rendement chimique en amide est le rapport de la quantité d'amide formée sur la quantité d'oléfine qui a été consommée. On peut relier le rendement chimique de la réaction d'amidation au rapport des vitesses de formation de l'amide et du télomère. D'après le modèle, en effet, seul le télomère peut influencer de façon notable le rendement chimique en amide.

Nous écrirons donc :

$$\frac{\left(\frac{d\ (Am)}{dt}\right)_{t=o}}{\left(\frac{d\ (Am)}{dt}\right)_{t=0} + 2\left(\frac{d\ (Tel)}{dt}\right)_{t=o}} = \frac{A_3}{A_3 + 2\frac{[D]_o}{[F]}}$$

Ce rendement croît avec le rapport $[F]/[D]_o$.

On peut dire également qu'il décroît lorsqu'on augmente la concentration initiale en oléfine ; la télomérisation finit alors par devenir très importante.

c - Effet combiné de la concentration en oléfine et de l'intensité absorbée

Soit la vitesse d'amidation :

$$\left\{\frac{d\ [Am]}{dt}\right\}^{locale} = \chi \cdot \frac{I_a \varphi_r}{\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r} + k'_3\ [D]}$$

avec $\chi = k_3\ [D] \cdot \frac{k_4\ [F]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]}$

Selon la grandeur du terme $k'_3\ [D]$ par rapport à $\sqrt{k_7\ I_a \varphi_r}$, la vitesse locale d'amidation sera proportionnelle, aux limites, à l'intensité absorbée, ou à sa racine carrée. Cette vitesse est d'autant plus lente qu'elle tendra à être proportionnelle à l'intensité absorbée (ceci est démontré dans l'annexe III).

L'accroissement de la concentration en oléfine a une double conséquence :

- baisse de rendement chimique en amide (télomérisation)
- baisse de la vitesse d'amidation (attaque allylique).

2. Influence de la concentration en formamide sur les vitesses locales

Au cours de l'étude nous avons toujours utilisé un excès de formamide par rapport à l'oléfine ; la diminution relative de la concentration en formamide reste négligeable ; on l'a considérée comme constante.

La prévision mathématique de l'influence du paramètre $[F]$ s'avère très difficile, car $[F]$ intervient dans l'expression définissant φ_r. C'est ainsi qu'il a été impossible de calculer les dérivées des vitesses par rapport à $[F]$.

Le contrôle numérique de l'influence de $[F]$ sur les vitesses initiales a donné les résultats suivants :

- la vitesse d'amidation est croîssante avec $[F]$,
- la vitesse de télomérisation passe par un maximum.

REMARQUE :

Le maximum de la vitesse de télomérisation se déplace avec les valeurs croissantes de [F] à mesure que la concentration initiale en oléfine augmente.

3. Influence de la concentration en acétone sur la vitesse moyenne initiale d'amidation.

On exprime la vitesse moyenne initiale de la façon suivante :

$$\overline{\frac{d\,[Am]}{dt}} = k_4\,[F]\,\frac{[D]_o}{k_4\,[F] + k_5\,[D]_o}\int_v \frac{I_a\,\varphi_r}{\sqrt{\frac{k_7}{k_3}}\sqrt{I_a\,\varphi_r} + \frac{k'_3}{k_3}\,[D]_o}\,dv$$

avec :

$$I_a = \sum_{\lambda} \frac{W_\lambda}{2\pi rL} \varepsilon_\lambda [A] \cdot \exp\left[-\varepsilon_\lambda [A] (r - r_o)\right]$$

$$\varphi_r = \frac{[F]}{k_1/k_2 + [F]}$$

$$dv = 2\pi rLdr$$

La concentration en acétone intervient dans le terme I_a, donc sa variation entraîne une modification de l'intensité absorbée localement.

La vitesse moyenne de production passe par un maximum lorsque on fait varier la concentration en acétone. (cf. seconde partie). Ce maximum se déplace vers les grandes concentrations en acétone lorsqu'on fait croître la concentration initiale en oléfine et la pente au voisinage de ce maximum devient de plus en plus faible.

4. Influence de la puissance de la source et du rayon du réacteur

Le modèle prévoit que si l'on augmente la puissance de la source, la vitesse moyenne de production doit croître avec une allure sensiblement parabolique.

D'autre part, si l'on fait croître le rayon r_1 du réacteur en gardant tous les autres paramètres constants, la production instantanée s'accroît ainsi que nous l'avons vu dans la seconde partie de ce mémoire.

E - CONCLUSIONS

Les grandes tendances prévues par le modèle défini pour la réaction de photo-amidation des oléfines sont les suivantes :

- il existe une concentration en oléfine pour laquelle la vitesse d'amidation est maximale, cette concentration en oléfine varie avec la concentration en formamide,

- la vitesse de télomérisation croît constamment avec la concentration en oléfine,

- le rendement chimique de la réaction d'amidation est fonction du rapport des concentrations en formamide et oléfine,

- les vitesses d'amidation et de télomérisation croissent avec la concentration en formamide,

- la concentration optimale en acétone est fonction de la géométrie du réacteur,

- la vitesse d'amidation croît constamment lorsqu'on augmente la puissance de la source ou le rayon du réacteur.

- III -

VERIFICATION EXPERIMENTALE DU MODELE CINETIQUE

Jusqu'à présent les résultats expérimentaux que nous avons présentés portaient sur des mesures de concentration ou de production en fonction du temps. On se propose maintenant de vérifier la validité du modèle cinétique en mesurant les vitesses moyennes initiales de production d'amide et de télomère.

Ces vitesses initiales ont été déterminées graphiquement sur les courbes exprimant la concentration en produit à un instant donné en fonction de la durée d'irradiation. Une telle détermination est facilitée par le fait que la concentration varie presque linéairement en fonction du temps au voisinage de l'origine, ainsi qu'on peut le voir sur les graphiques présentés au chapitre I de cette troisième partie.

Nous étudions l'influence des paramètres suivants :

- concentration initiale en oléfine
- concentration en formamide
- concentration en acétone
- puissance de la source
- rayon du réacteur.

Ainsi que nous l'avons fait dans le premier chapitre de cette troisième partie, nous présentons les résultats graphiquement. Les résultats des mesures sont reportés dans l'annexe IV.

1 - CONCENTRATION INITIALE EN OLEFINE

Conditions expérimentales

Réacteur	: décrit dans l'annexe I p.187 paragraphe C).
Source	: HANOVIA 450 W filtrée.
Volume	: 200 cm^3
Température	: 40°C
[Formamide]	: 5,04 $M.l^{-1}$
[Acétone]	: 0,953 $M.l^{-1}$
[Oléfine]	: dodécène -1

Pour les conditions expérimentales retenues, la vitesse d'amidation passe par la valeur maximale de $0,3.10^{-2}$ mole par litre et par minute pour une concentration en oléfine égale à 0,13 mole par litre.

De son côté la vitesse du télomère 2-1 croît constamment à mesure que croît la concentration initiale en oléfine. La courbe présente un point d'inflexion pour la concentration en dodécène correspondant au maximum de la vitesse d'amidation.

Accord avec le modèle : Le maximum pour l'amide et le point d'inflexion pour le télomère 2-1 sont prévus par le modèle (courbes en pointillés).

REMARQUE :

. *Lorsqu'on accroît la concentration en oléfine on observe une baisse nette du rendement chimique, ce qui apparaît bien dans le modèle. Des chiffres sont donnés dans l'annexe IV (p. 261).*

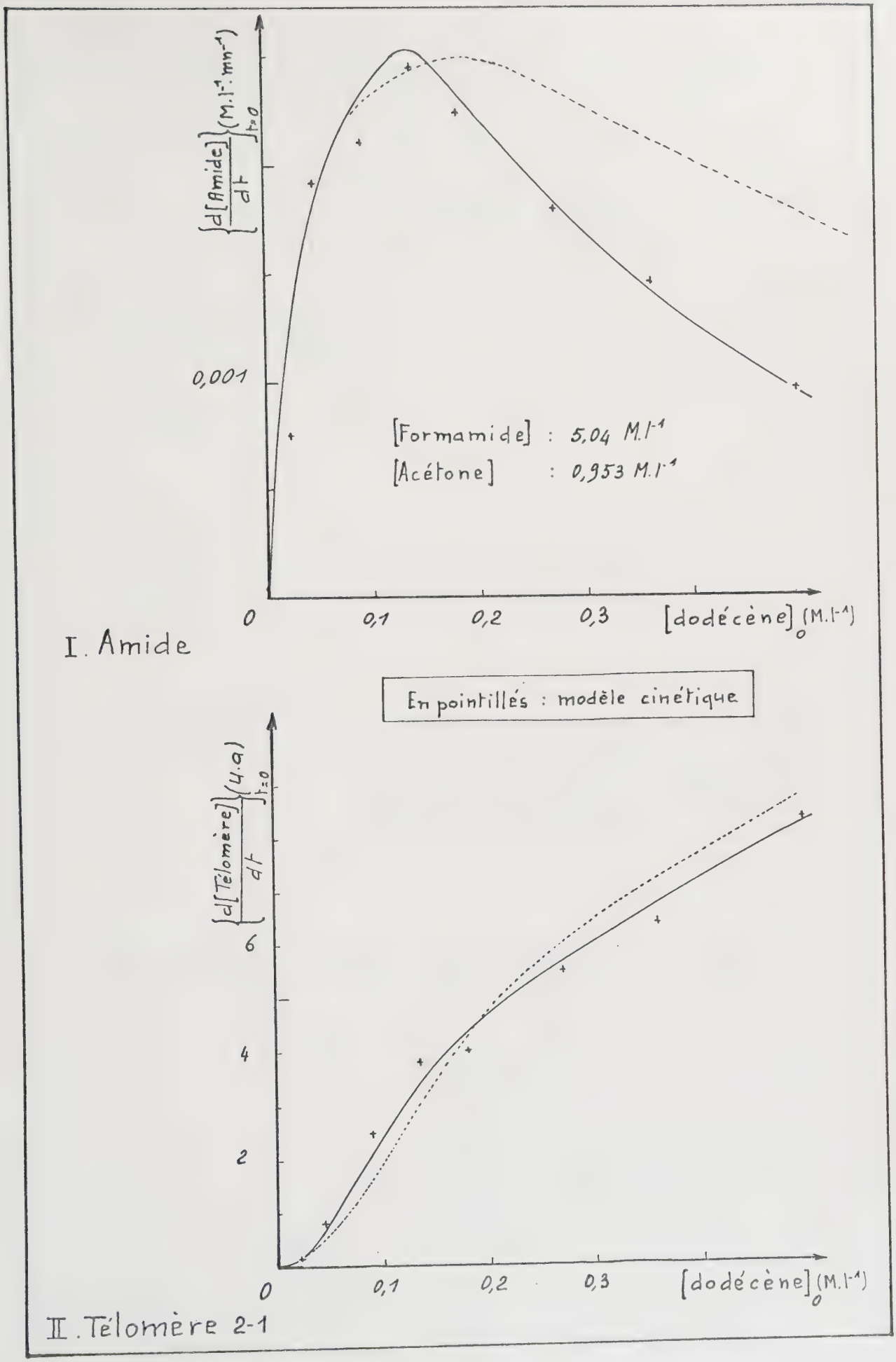


Figure 17. Influence de la concentration initiale en oléfine sur les vitesses initiales d'amidation et de télomérisation.

2 - CONCENTRATION EN FORMAMIDE

Conditions expérimentales

Mêmes conditions opératoires que dans l'étude précédente.

$[\text{Dodécène}]_o = 0,135\ M.l^{-1}$

La vitesse d'amidation croît régulièrement avec la concentration en formamide. Le phénomène est analogue pour le télomère 2-1.

Accord avec le modèle : Le modèle cinétique rend compte du point d'inflexion que l'on observe pour l'amide pour une concentration en formamide d'environ 2 moles par litre.

Divergence avec le modèle : Expérimentalement nous observons une vitesse de télomérisation croîssante dans l'intervalle étudié, alors que le modèle laisse prévoir un optimum. (Il est possible que nous n'ayons pas choisi les bons couples concentration en oléfine/concentration en formamide permettant de faire apparaître ce mécanisme).

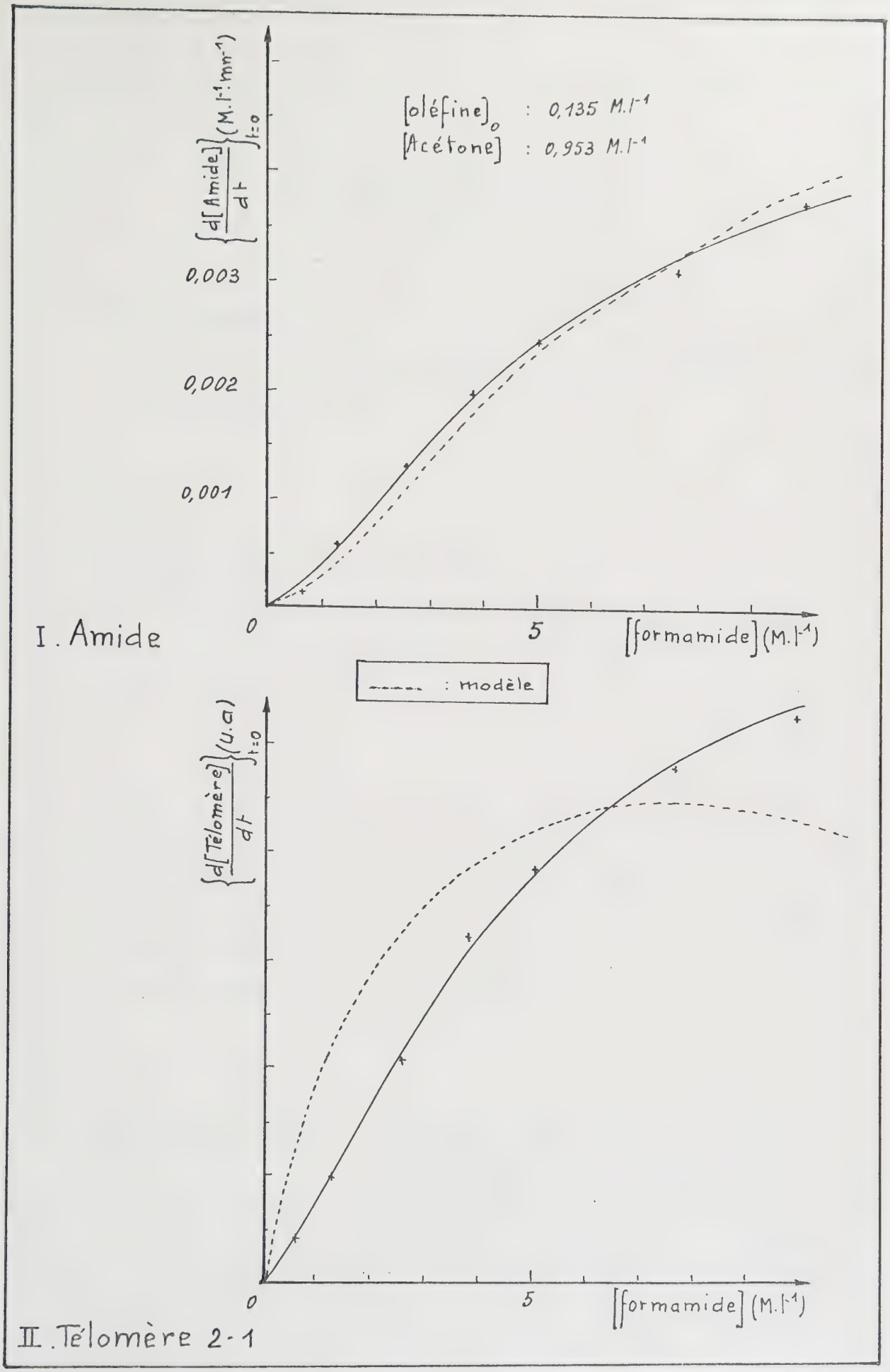


Figure 18. Influence de la concentration en formamide sur les vitesses initiales d'amidation et de télomérisation.

3 - CONCENTRATION EN ACETONE

Conditions expérimentales

Conditions identiques à celles des études précédentes

$[\text{Formamide}] = 5{,}04\ \text{M.l}^{-1}$

Au cours de cette étude expérimentale nous avons mesuré les vitesses d'amidation en faisant varier la concentration en acétone et la concentration initiale en oléfine. Nous avons choisi les trois concentrations initiales en oléfine suivantes : 0,045 ; 0,180 et 0,60 M.l^{-1}

A mesure que croît la concentration initiale en oléfine, la vitesse initiale d'amidation tend à devenir indépendante de la concentration en acétone, pour les concentrations élevées de cette dernière (supérieures à 2 moles par litre). Ceci est le propre des réactions dont les vitesses locales sont proportionnelles à l'intensité absorbée. (cas de l'éthane-diamide).

Accord avec le modèle : Ces résultats expérimentaux confirment de façon manifeste que l'attaque allylique sur l'oléfine est vraiment la réaction qui contrôle la vitesse de la réaction en chaîne d'amidation.

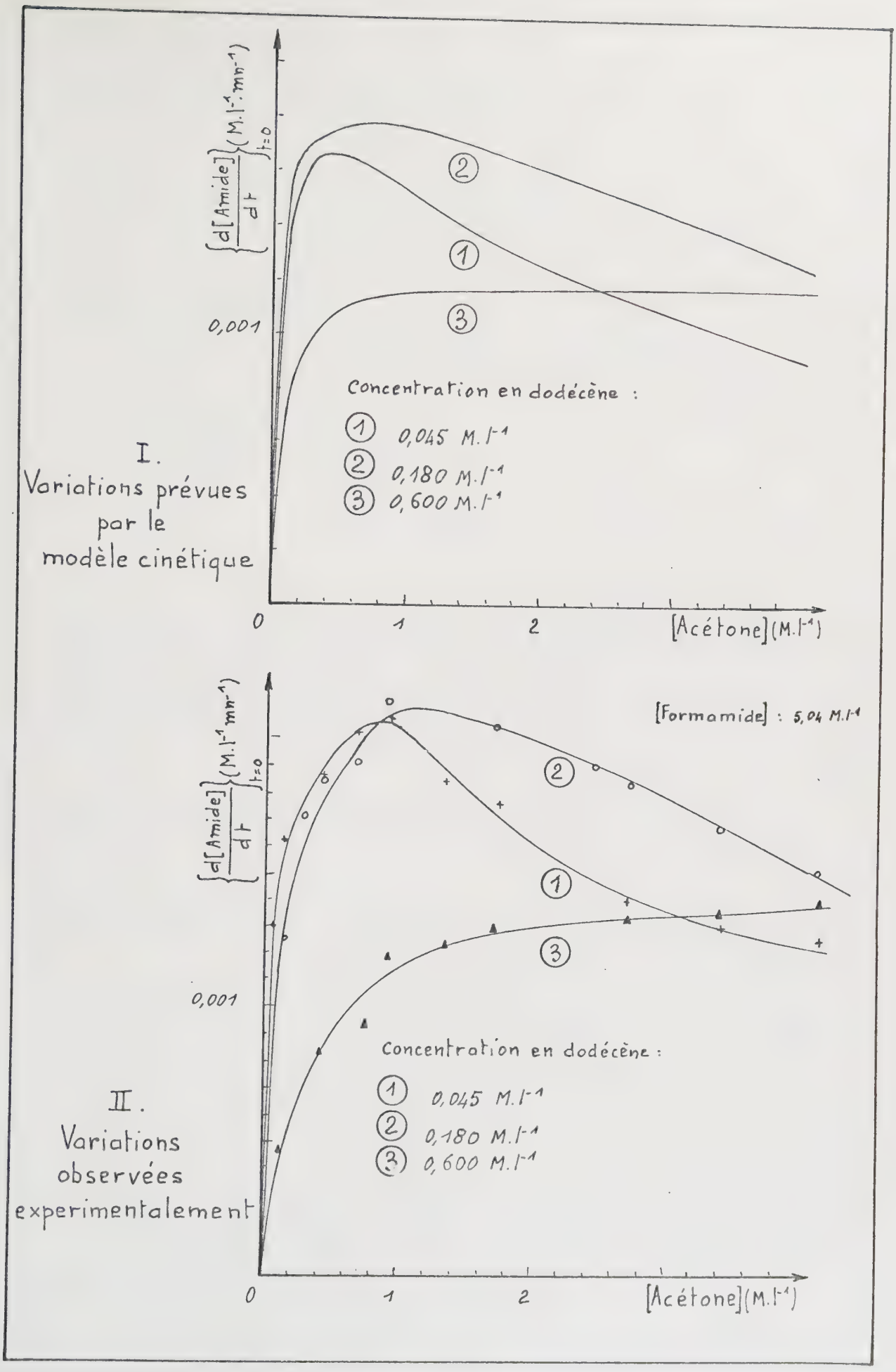


Figure 19. Influence de la concentration en acétone sur la vitesse initiale d'amidation à différentes concentrations en oléfine.

4 - PUISSANCE DE LA SOURCE

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p. (paragraphe a).
Volume : 100 ml
Température : 40°C
[Formamide] : 10,08 $M.l^{-1}$
[Acétone] : 0,50 $M.l^{-1}$
[Oléfine] : dodécène. Concentration : 0,06 $M.l^{-1}$

Il est possible de faire varier la puissance émissive des lampes RPR 3000 à basse pression de mercure sans modifier leur spectre. Le dispositif utilisé dans ce but est présenté dans l'annexe I. (p. On a fait varier l'intensité totale émise de 4 à 22.10^{-5} E. mn^{-1}.

Les résultats sont représentés sur le graphique I de la figure 20.

Accord avec le modèle : excellent. La vitesse croît constamment en fonction de la puissance. La courbe obtenue est, si l'on peut dire, intermédiaire entre une parabole et une droite. Pour les grandes concentrations en oléfine on obtient pratiquement une droite, ainsi que le montre la relation de vitesse :

$$v = K \frac{W_\lambda}{k\sqrt{W_\lambda} + k'[D]} \longrightarrow \frac{K}{k'[D]} \cdot W_\lambda \text{ si } [D] \text{ croît.}$$

5 - RAYON DU REACTEUR

Conditions expérimentales

Réacteurs : décrits dans l'annexe I., p.An(paragraphes a et b).

dimensions communes :

- hauteur : 25 cm
- rayon du porte-lampe : 1,0 cm.

autres dimensions du réacteur 1 :

- rayon de l'enveloppe : 1,445 cm
- volume utile : 100 ml

autres dimensions du réacteur 2 :

- rayon de l'enveloppe : 3,36 cm
- volume utile : 800 ml.

$[\text{Oléfine}]$ (dodécène) : 0,06 $M.l^{-1}$

$[\text{Formamide}]$: 10,08 $M.l^{-1}$

On a représenté graphiquement sur la figure 20 la production instantanée d'amide en fonction de la concentration en acétone. (graphique II)

Accord avec le modèle : Le modèle permet de calculer :

- la concentration en acétone au maximum de production :

Réacteur 1	Réacteur 2
1 $M.l^{-1}$	0,18 $M.l^{-1}$
(expérimentalement : 0,6 $M.l^{-1}$)	(expérimentalement : 0,15 $M.l^{-1}$)

- le rapport des productions instantanées dans chacun des réacteurs :

2,57 (expérimentalement : 2,55).

Les courbes expérimentales et théoriques présentent en outre des allures très voisines. L'accord est dans l'ensemble satisfaisant.

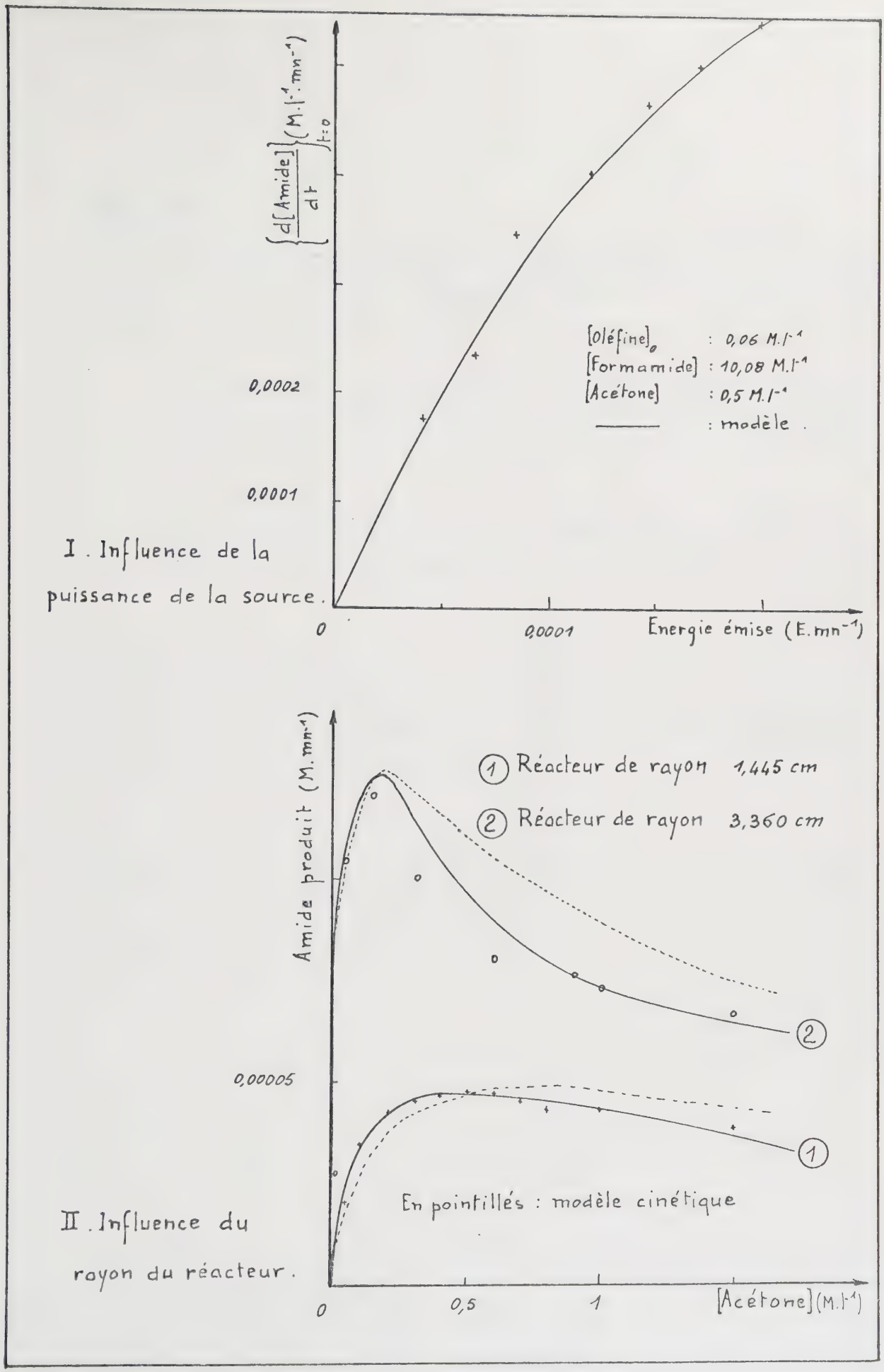


Figure 20. Influence de la puissance de la source et du rayon du réacteur sur la vitesse initiale et sur la production en amide.

CONCLUSIONS

L'étude expérimentale de la réaction d'amidation sur le plan des vitesses moyennes et des productions instantanées rejoint les conclusions du modèle cinétique de la réaction, à savoir :

- que l'on observe un maximum des vitesses moyennes d'amidation en fonction de la concentration en oléfine et de la concentration en acétone.

- que les vitesses suivent l'accroissement de la concentration en formamide et de la puissance de la source lumineuse.

La réaction de télomérisation est favorisée par l'augmentation des concentrations en oléfine d'une part et en formamide d'autre part. L'optimum, en fonction de ce dernier paramètre, n'a pas été déterminé expérimentalement, avec les conditions opératoires retenues.

Nous avons ainsi atteint le but que nous nous étions proposés : retrouver au moyen d'un modèle relativement simplifié, les grandes tendances de la réaction de photoamidation des oléfines.

- IV -

EXPLOITATION DU MODELE CINETIQUE :

DETERMINATION DES RAPPORTS DE CONSTANTES DE VITESSE

La complexité des réactions mises en jeu lors de la photoamidation des oléfines, leur nombre et leur variété ne nous ont pas permis expérimentalement d'estimer les rapports des constantes cinétiques tels k_1/k_2, k'_3/k_3, etc... Il nous a semblé intéressant d'essayer de connaître leur ordre de grandeur au moyen d'une méthode mathématique d'ajustement, analogue à celle que nous avons utilisée pour le calcul des coefficients α et k_1/k_2 de l'éthane-diamide (voir le chapitre II de la première partie).

Ce calcul basé sur la méthode générale des moindres carrés suppose la connaissance de la fonction analytique définissant la concentration d'une espèce chimique à un instant donné. On obtient cette fonction en intégrant par rapport au temps les expressions de vitesse. A partir du modèle établi précédemment, la seule forme explicite à laquelle nous pouvons mathématiquement aboutir est celle de la concentration en oléfine en fonction du temps (encore n'avons-nous pu obtenir que la fonction inverse comme nous le verrons plus loin). Pour toutes les autres espèces chimiques, il ne nous a pas été possible de dépasser le stade des expressions de vitesse de réaction. D'autre part, afin d'obtenir l'expression donnant la concentration en oléfine à un instant donné, nous n'avons pu qu'intégrer par rapport au temps sa vitesse locale de disparition. Il n'est en effet pas possible d'obtenir l'expression analytique de la vitesse moyenne qui est, rappelons-le de la forme :

$$-\overline{\frac{d\,[D]}{dt}} = K \int_v \frac{I_a\,\varphi_r}{\sqrt{k_7\,I_a\varphi_r + k_3\,[D]}}\,dv$$

Nous avons donc effectué le calcul sur l'oléfine avec les approximations suivantes :

- l'état stationnaire est supposé conservé au cours du temps.

- l'intensité absorbée dans un volume élémentaire est supposée indépendante des coordonnées de ce point dans le volume réactionnel. Ceci est possible dans certains cas, (voir dans la seconde partie le cas particulier de l'initiation photochimique) et revient à poser :

vitesse locale ≡ vitesse moyenne.

Les constantes seront donc calculées à partir des valeurs expérimentales relatives à la disparition de l'oléfine en fonction du temps, de sa concentration initiale et de la concentration en formamide.
La connaissance de ces constantes nous donne la possibilité de parvenir à la concentration en amide et en télomère en fonction des paramètres chimiques de la réaction : concentrations en oléfine et en formamide, pour différentes durées d'irradiation. On pourra ainsi comparer les productions calculées aux productions obtenues expérimentalement.

A. CALCUL DE LA CONCENTRATION EN OLEFINE

La vitesse de consommation locale de l'oléfine se met sous la forme :

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{I_a \varphi_r}{\sqrt{k_7 I_a \varphi_r + k'_3 [D]}} [D] \left[(k_3 + k'_3) + k_3 \frac{k_5 [D]}{k_4 [F] + k_5 [D]} \right] \quad [44]$$

L'intégration de cette expression par rapport au temps ne permet pas d'exprimer la concentration en oléfine en fonction du temps, mais le temps en fonction de la concentration en oléfine, soit :

$$t = f \left\{ [D] \right\}$$

On a ainsi :

$$t = \frac{a}{c+1} \left\{ [D]_o - [D] \right\} + b \operatorname{Log} \frac{[D]_o}{[D]} + \frac{c}{(c+1)^2} \left[af - b(c+1) \right] \operatorname{Log} \frac{(c+1)[D]_o + f}{(c+1)[D] + f} \quad [45]$$

(Cette expression n'a pas de signification physique, mais permet cependant de déterminer mathématiquement la concentration en oléfine à un instant donné).

avec :

$[D]_o$ = concentration initiale en oléfine

$$a = \frac{k'_3}{(k_3+k'_3)\ I_a} \left\{ 1 + \frac{k_1/k_2}{[F]} \right\}$$

$$b = \frac{1}{k_3 + k'_3} \sqrt{\frac{k_7}{I_a}} \sqrt{1 + \frac{k_1/k_2}{[F]}}$$

$$c = \frac{k_3}{k_3 + k'_3}$$

$$f = \frac{k_4\ [F]}{k_5}$$

Nous préférons exprimer a, b, c et f en fonction de constantes qui font apparaître le rapport des constantes cinétiques du système et qui sont d'autre part indépendantes les unes par rapport aux autres :

$A_1 = k'_3/k_3$

$A_2 = k_1/k_2$

$A_3 = k_4/k_5$

$A_4 = \frac{1}{k_3} \sqrt{k_7/I_a}$

$A_5 = 1/I_a$

A_4 et A_5 ne sont constants que dans le mesure où l'on laisse l'intensité absorbée constante. Le calcul ne s'applique que dans le cas d'un réacteur, d'une source lumineuse et d'une concentration en acétone donnés. Les termes physiques sont donc maintenus constants.

B. DETERMINATION DES CONSTANTES A_1 .... A_5

1. Principe de la méthode

La méthode numérique que nous avons utilisée correspond à la méthode générale des moindres carrés ; nous avons cherché à minimiser par rapport à chacun des cinq coefficients du modèle, la somme :

$$SS = \sum_{\text{(données)}} (t_i - \tilde{t}_i)^2$$

dans laquelle :

t_i désigne la valeur expérimentale du temps au point expérimental i.

$\tilde{t}_i$ désigne la valeur calculée selon l'expression théorique précédemment donnée en utilisant les valeurs des coefficients A_j :

$$\tilde{t}_i \left\{ [D]_{oi},\ [D]_i,\ [F]_i,\ A_1,\ A_2,\ A_3,\ A_4,\ A_5 \right\}$$

Le but du calcul est donc de résoudre le système suivant :

$$\frac{\partial SS}{\partial A_j} = 0 \qquad \text{pour tout } A_j$$

soit :

$$\frac{\partial SS}{\partial A_j} = -2 \sum_{\text{(données)}} \frac{\partial \tilde{t}_i}{\partial A_j} (t_i - \tilde{t}_i) = 0$$

$(j = 1 \text{ à } 5)$.

En fait, dans le cas de modèles non linéaires (non linéaires par rapport aux coefficients), le problème généralement insoluble par voie directe, nécessite une technique itérative appropriée. Le programme de calcul automatique que nous avons utilisé(*) repose sur une méthode de linéarisation classique (48) que nous ne décrirons pas ici.

1. Résultats

Les résultats expérimentaux qui ont servi à la détermination des constantes sont consignés dans l'annexe IV. On a mesuré la consommation d'oléfine dans le réacteur décrit dans l'annexe I, p.187 (paragraphe a) à 40°C munie d'une lampe RPR 3000 Å (voir annexe), en présence de 0,5 mole par litre d'acétone, pour différentes concentrations en oléfine et en formamide. 200 mesures ont été effectuées.

Le calcul doit nous amener à minimiser, sinon à annuler les dérivées partielles de la fonction SS par rapport aux coefficients A_j (j = 1 à 5). Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 7 ci-après.

(*) - *Le programme des calculs des constantes du modèle cinétique a été mis a notre disposition par le service de Mathématiques Appliquées (Traitement de l'information) de la S.N.P.A. Il a été mis au point par M. LEIBOVICI.*

TABLEAU 7

Dérivées partielles de la fonction SS

Variable	Dérivée (mn)
A_1	- 19,47
A_2	0,00484
A_3	1,694
A_4	- 0,00877
A_5	$0,3191.10^{6}$

La dérivée par rapport à A_5 n'est pas significative.

La somme des carrés des écarts correspondants a pour valeur :

$$SS = 2,743.10^{+3}\ mn^2.$$

Dans ces conditions les constantes A_j sont les suivantes :

$$A_1 = k'_3/k_3 = 2,613.10^{-3}$$

$$A_2 = k_1/k_2 = 6,633$$

$$A_3 = k_4/k_5 = 4,026.10^{-2}$$

$$A_4 = \frac{1}{k_3}\sqrt{\frac{k_7}{Ia}} = 8,488$$

$$A_5 = \frac{1}{Ia} = 1,532.10^{5}$$

A ces valeurs des constantes A_j correspondent des temps calculés t_i, donc des concentrations en oléfine $[\bar{D}]_i$. Ces valeurs calculées sont reportées dans l'annexe IV. Le modèle ainsi établi permet d'expliciter 93,5 % du phénomène observé et le coefficient de corrélation global égal à 0,967 peut être considéré comme satisfaisant.

On a représenté graphiquement sur la figure 21 les variations de la concentration en oléfine en fonction du temps pour différentes concentrations initiales (de 0,01 à 0,15 mole par litre) pour une concentration en formamide de 5,04 moles par litre. Les courbes en trait continu indiquent les valeurs calculées ; les résultats expérimentaux sont figurés par des points. L'accord est correct et l'on retrouve bien au moyen de l'expression intégrée donnant la concentration en oléfine à un instant donné les deux tendances essentielles de la réaction, à savoir :

- des vitesses initiales variant peu avec la concentration initiale en oléfine.
- des temps de demi-réaction croissant avec cette concentration initiale. (ligne en pointillé de la figure 21).

C. CALCUL DES CONCENTRATIONS EN AMIDE ET EN TELOMERE

1. Concentration en amide en fonction du temps

Le calcul précédent nous permet de connaître la concentration en oléfine à un instant donné. Il est donc possible de reporter cette concentration dans les expressions donnant les vitesses locales d'amidation et de télomérisation que l'on exprime au moyen des constantes A_j :

$$\frac{d\,[Am]}{dt} = A_3\,[F]\,\frac{[D]}{A_3\,[F] + [D]} \cdot \frac{1}{A_1 A_5 \left\{1 + \frac{A_2}{[F]}\right\}[D] + A_4\sqrt{1 + \frac{A_2}{[F]}}}$$

$$\frac{d\,[Tel]}{dt} = \frac{[D]^2}{[D] + A_3\,[F]} \cdot \frac{1}{A_1 A_5 \left\{1 + \frac{A_2}{[F]}\right\}[D] + A_4\sqrt{1 + \frac{A_2}{[F]}}}$$

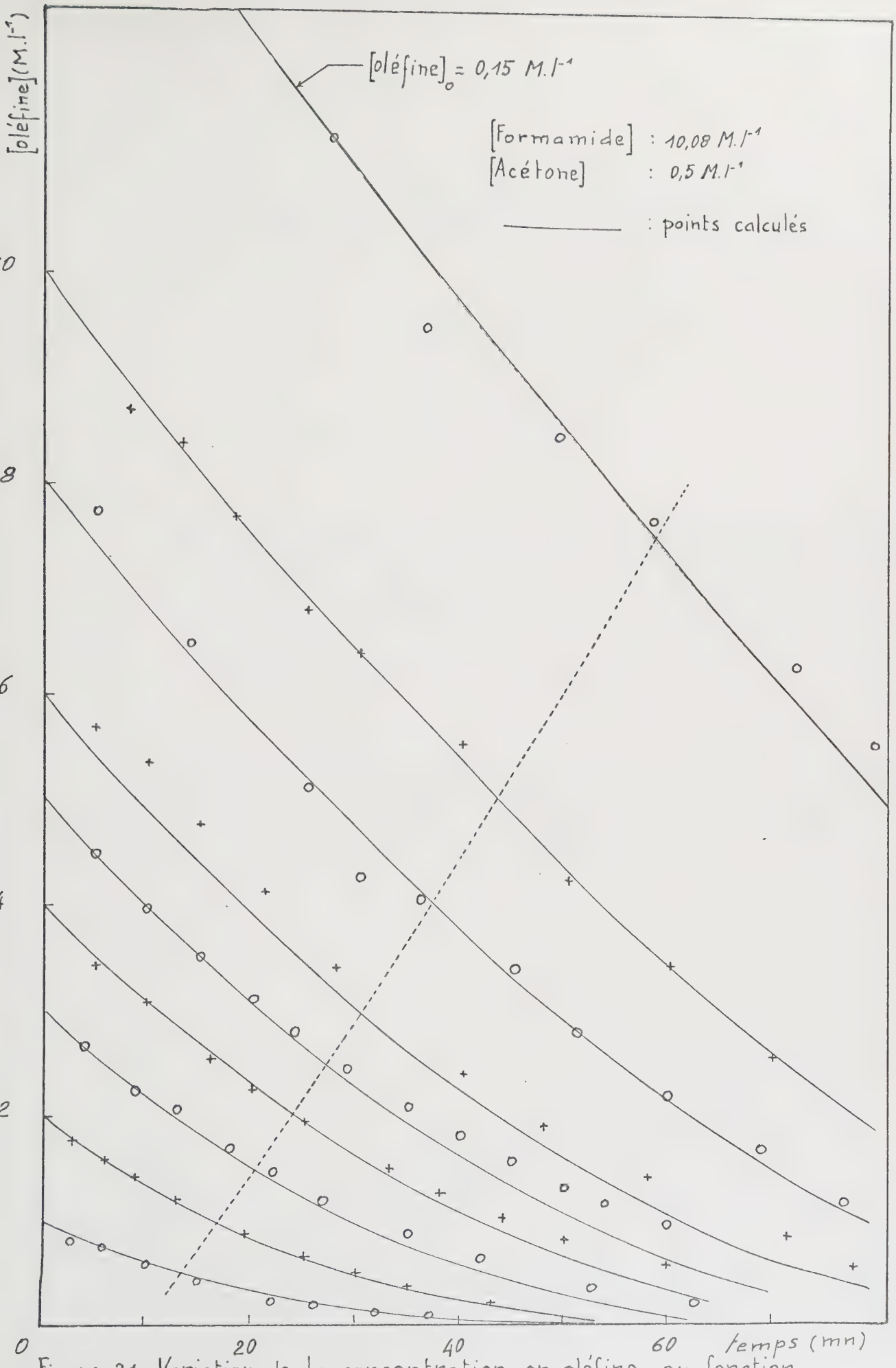


Figure 21. Variation de la concentration en oléfine en fonction du temps.

La concentration en oléfine étant calculée à chaque instant, on intègre alors numériquement par rapport au temps les vitesses ci-dessus et l'on obtient :

$$[Am]_t = f\left\{[F], [D]\right\}$$

$$[Tel]_t = f\left\{[F], [D]\right\}$$

Ces calculs, très longs, ne sont pratiquement réalisables qu'au moyen d'un ordinateur. Afin de contrôler la validité des calculs on a mesuré la concentration en amide en fonction du temps pour une concentration en formamide de 10,08 moles par litre et des concentrations initiales en oléfine $[D]_o$ de 0,0315, 0,06 et 0,09 mole par litre respectivement.

Les résultats expérimentaux comparés aux résultats calculés (tableau 8) montrent un écart systèmatique des valeurs de 20 à 40 % plus important pour les valeurs calculées. Par contre l'allure de la variation en fonction du temps est analogue (figure 22).

TABLEAU 8

Concentration en amide en fonction du temps

Temps (mn)	Concentration en amide (mole.l^{-1})					
	$(D)_o$ = 0,0135 (mole.l^{-1})		$(D)_o$ = 0,060 (mole.l^{-1})		$(D)_o$ = 0,090 (mole.l^{-1})	
	Expérimentales (mole.l^{-1})	Calculées (mole.l^{-1})	Expérimentales (mole.l^{-1})	Calculées (mole.l^{-1})	Expérimentales (mole.l^{-1})	Calculées (mole.l^{-1})
7	$0,43.10^{-2}$	$0,63.10^{-2}$	$0,4.10^{-2}$	$0,705.10^{-2}$		$0,75.10^{-2}$
14		1,17 "	1,04 "	1,43 "		1,48 "
15		1,26 "		1,52 "	$1,20.10^{-2}$	1,60 "
17	0,95 "	1,40 "		1,72 "		1,80 "
26	1,30 "	1,97 "	1,62 "	2,56 "		2,72 "
30		2,18 "		2,87 "	2,50 "	3,08 "
35	1,70 "	2,39 "		3,30 "		3,60 "
41		2,58 "		3,79 "	3,40 "	4,20 "
45	1,90 "	2,67 "	2,44 "	4,024 "		4,55 "
57		2,83 "	3,02 "	4,65 "		5,54 "
60	2,0 "	2,84 "		4,72 "	4,60 "	5,79 "
70	2,1 "	2,89 "		5,00 "		6,46 "
73			3,35 "	5,06 "		6,60 "
86			3,55 "	5,18 "		7,07 "
89					5,10 "	7,16 "
100			3,64 "			7,30 "
106			3,66 "			
120					5,15 "	

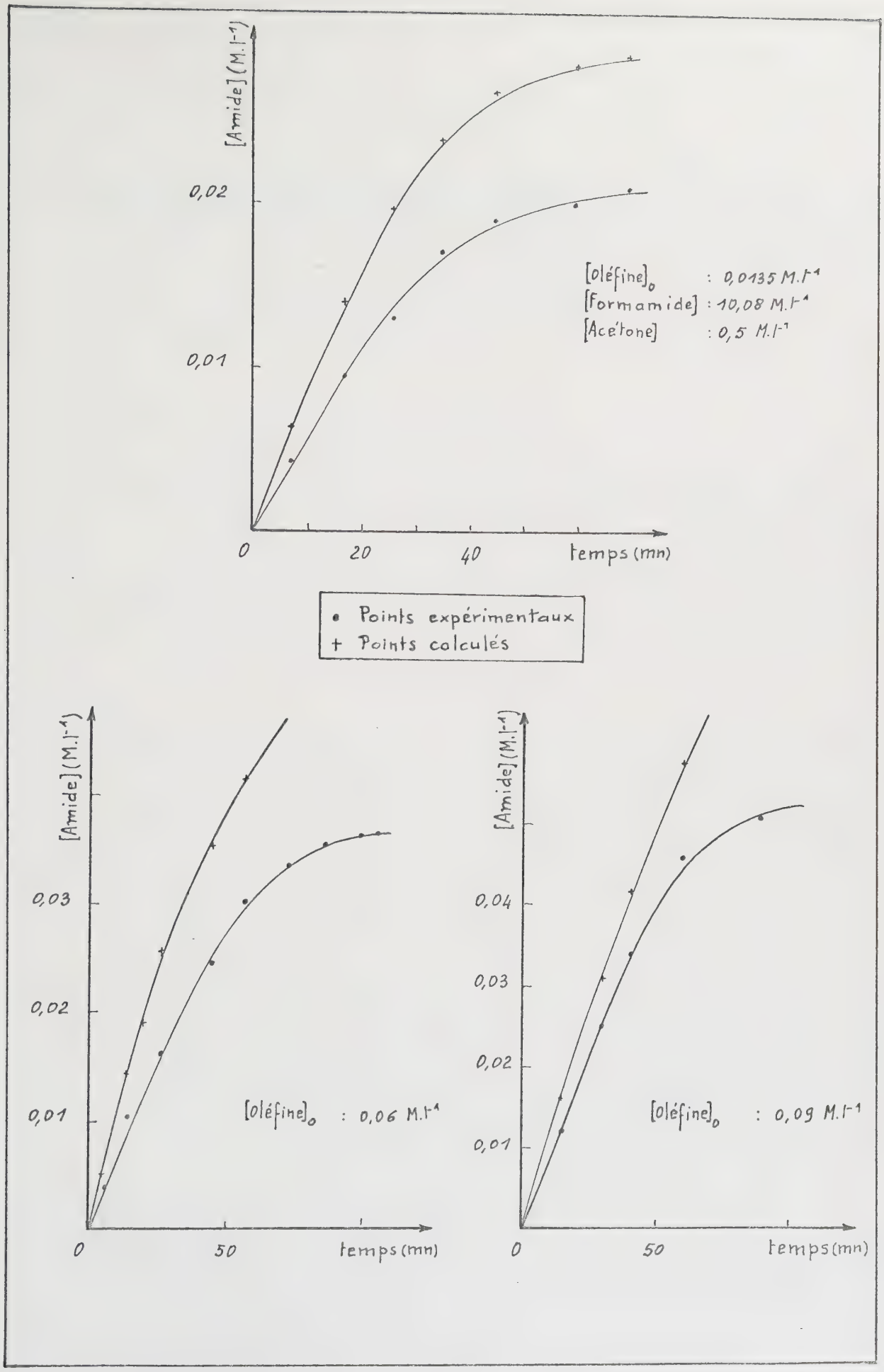


Figure 22. Variation de la concentration en amide en fonction de la durée de l'irradiation.

2. Calcul de la vitesse initiale d'amidation et de la concentration en amide

Les calculs ont été effectués en faisant varier chacun des paramètres :

- concentration initiale en oléfine.
- concentration en formamide.

a - Concentration initiale en oléfine

On a calculé, pour différentes concentrations en formamide (2, 4, 6, 8 et 10 moles par litre) la vitesse initiale d'amidation et la concentration en amide après 30 minutes d'irradiation, en fonction de la concentration initiale en oléfine $[D]_o$. Les résultats sont consignés dans l'annexe IV (où l'on a également reporté la concentration en oléfine à 30 minutes).

On a donné, sur la figure 23, une représentation graphique de ces variations. On obtient des courbes dont l'optimum se déplace vers les grandes valeurs de $[D]_o$ à mesure que la concentration en formamide $[F]$ croît. Il faut remarquer que les maxima obtenus sont peu marqués et que l'on tend plutôt vers une valeur limite lorsque $[F]$ croît. Ce n'est pas le cas expérimentalement, car l'on observe des maxima nets [voir la vérification expérimentale du modèle cinétique figure 17, et la courbe en pointillés sur le graphique II de la figure 23]. Il y a d'autre part, l'écart important entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, écart déjà signalé au paragraphe précédent. Nous essaierons plus loin dans une discussion critique de ce modèle intégré d'expliquer tous ces écarts par rapport aux phénomènes observés.

b - Concentration en formamide

On a fait varier la concentration en formamide entre 1 et 10 moles par litres et les calculs ont été effectués pour les concentrations initiales en oléfine suivantes :

0,01 ; 0,03 ; 0,06 ; 0,09 ; 0,18 et 0,30 $M.l^{-1}$.

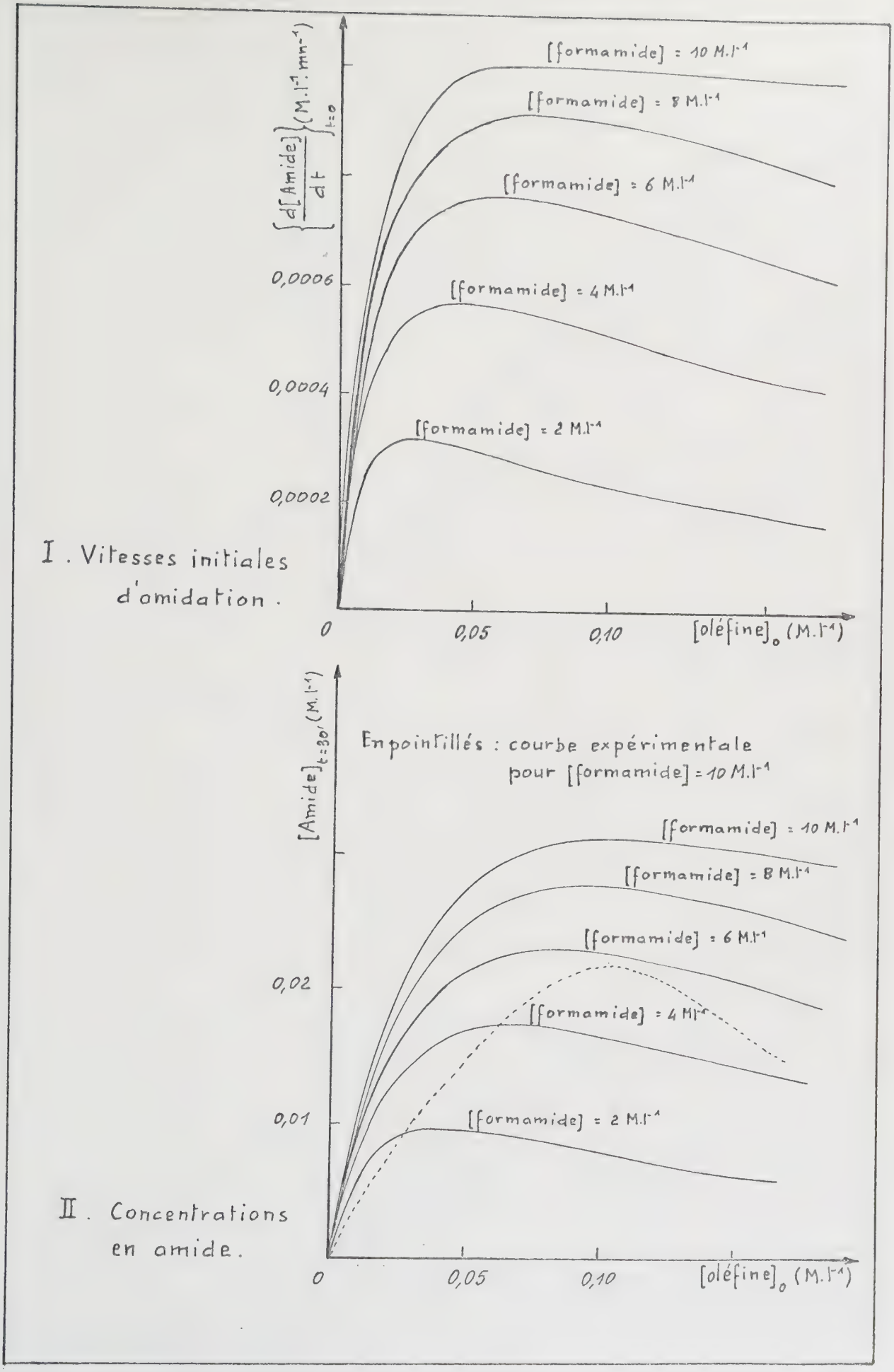


Figure 23. Estimation théorique de l'influence de la concentration initiale en oléfine .

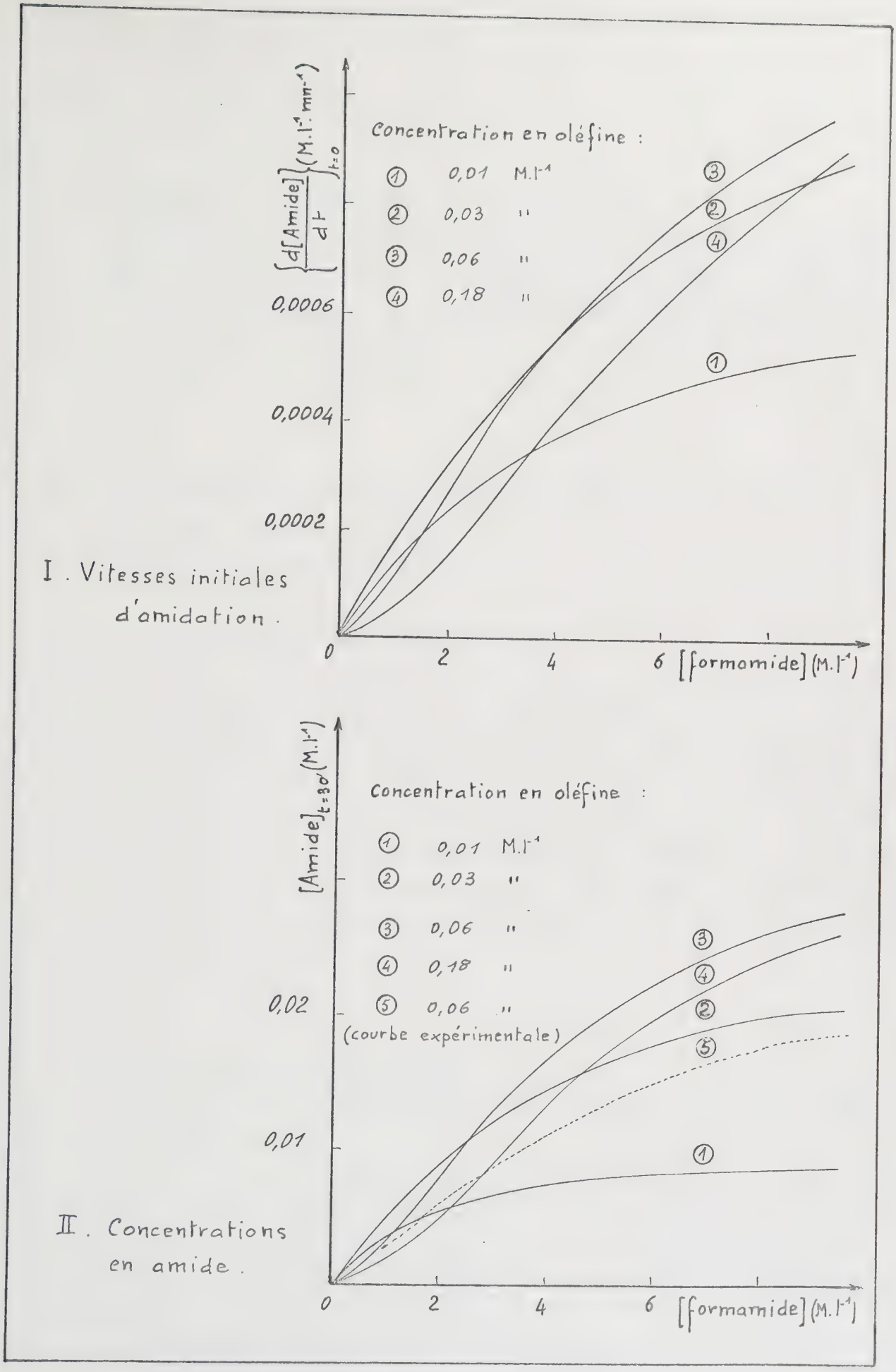


Figure 24. Estimation théorique de l'influence de la concentration en formamide.

Les résultats sont reportés dans l'annexe IV.

Vitesse initiale et concentration au temps t = 30 minutes augmentent avec $[F]$. Ainsi que le montrent les graphiques de la figure 24, on observe un point d'inflexion sur la courbe, point se déplaçant vers les grandes valeurs de $[F]$ lorsque $[D]_o$ = 0,06 mole/litre (en pointillés sur le graphique II de la figure 24).

3. Vitesse initiale de télomérisation et concentration en télomère

Les hypothèses de calcul sont celles que l'on a mentionnées plus haut pour l'amide. Les résultats, reportés dans l'annexe IV se résument à ceci :

a - Concentration initiale en oléfine

On a tracé les courbes de vitesse et de concentration (figure 25) en fonction de $[D]_o$ pour trois concentrations en formamide : 2,6 et 10 moles par litre. Ces courbes présentent un point d'inflexion se déplaçant vers les grandes valeurs de $[D]_o$, lorsque $[F]$ croît. La courbe expérimentale de concentration (en pointillés sur le graphique II de la figure 25) montre une variation analogue aux courbes du modèle intégré (on ne peut cependant pas comparer les grandeurs expérimentales et calculées, car la courbe expérimentale est exprimée en unités arbitraires).

b - Concentration en formamide

Les courbes, tracées sur la figure 26 pour les valeurs de $[D]_o$ suivantes :

$[D]_o$ = 0,03 $M.l^{-1}$ $\quad$ $[D]_o$ = 0,09 $M.l^{-1}$

$[D]_o$ = 0,06 - $\quad$ $[D]_o$ = 0,18 -

montrent des maxima bien marqués pour des valeurs de $[F]$ croissantes, à mesure que $[D]_o$ augmente.

On n'a pu mettre ces maxima en évidence expérimentalement (courbe en pointillés du graphique II). Ces maxima , pour les valeurs calculées

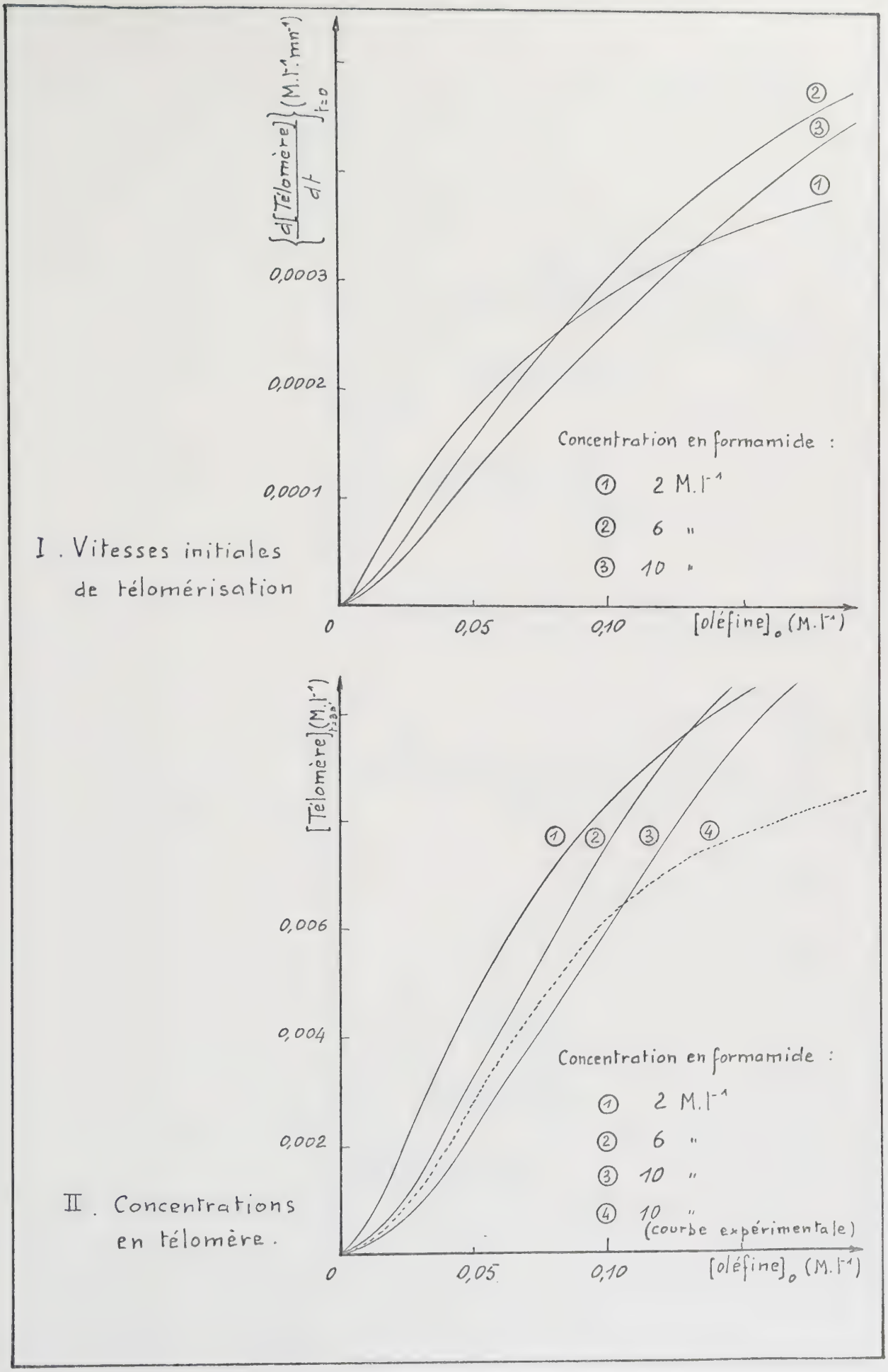


Figure 25. Estimation théorique de l'influence de la concentration initiale en oléfine.

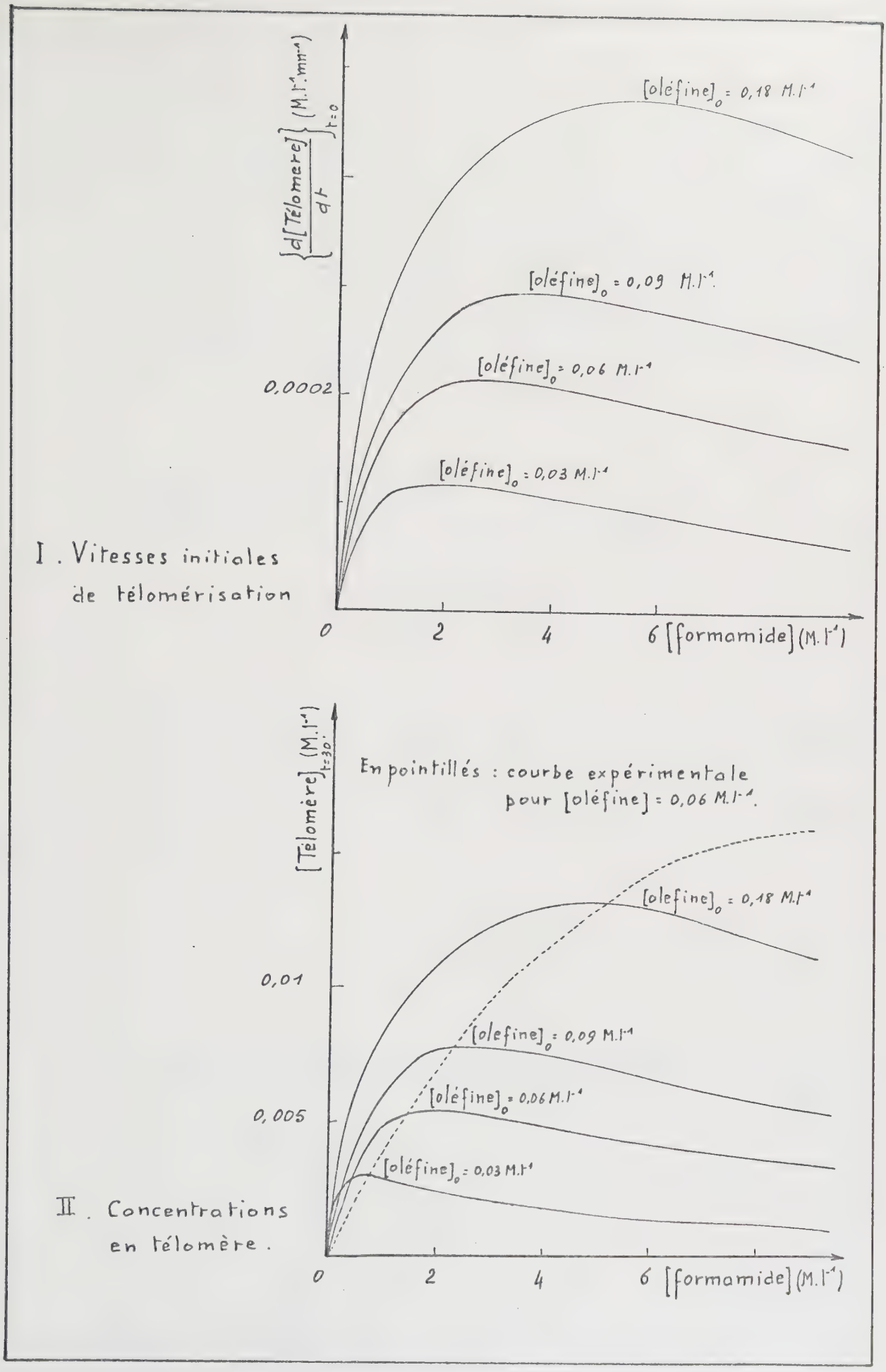


Figure 26. Estimation théorique de l'influence de la concentration en formamide.

sont d'autant plus nets que $[D]_o$ est petit, et il ne nous a pas été possible expérimentalement de doser le télomère aux faibles concentrations en oléfine. Ces résultats montrent néanmoins que le modèle intégré ne tient pas suffisamment compte de la télomérisation (constante A_3 trop forte). Cette constatation devient flagrante lorsqu'on compare le rendement chimique en amide expérimental au rendement obtenu à partir du modèle intégré :

4. Rendement chimique en amide

Le rendement chimique en amide est le rapport :

$$\rho = \frac{\text{amide produit}}{\text{oléfine consommée}}$$

On a reporté dans le tableau 9 ci-dessous les rendements calculés (2e colonne) et obtenus expérimentalement (3e colonne) en fonction de la concentration initiale en oléfine, pour une concentration en formamide de 10 moles/litre. Ces rendements correspondent à 90 % d'oléfine consommée.

TABLEAU 9

Rendements chimiques calculés et expérimentaux

Concentration initiale en oléfine (mole. l^{-1})	Rendement chimique calculé %	Rendement chimique expérimental %
0,01	98	85
0,0212	94	75
0,0315	92	68
0,045	89	62
0,060	86	54
0,070	84	47
0,090	81	37
0,135	74	22
0,180	68,5	20
0,270	60	18

Le modèle intégré prévoit donc d'excellents rendements en amide, ce qui n'est pas le cas.

D. CRITIQUE DU MODELE

Ainsi que nous venons de le voir, ce modèle, s'il permet de retrouver les tendances de la réaction d'amidation, ne donne que des valeurs très approchées des vitesses et des concentrations.

Ces faiblesses proviennent en premier lieu du caractère simplifié de ce modèle par rapport à la réalité ; en effet, nous avons volontairement omis dans ce modèle :

- des télomères de l'amide supérieurs aux télomères 2.1,
- l'alkyldiméthyl carbinol, dont les quantités formées, pour les fortes concentrations en oléfine (supérieures à 0,25 moles par litre), sont équivalentes à celles d'amide,
- les télomères du carbinol,
- la méthylcétone provenant de l'addition de l'acétone sur l'oléfine, et ses télomères éventuels,
- l'alkylsuccinamide etc...

Or les calculs sont effectués à partir de résultats concernant l'oléfine, cette dernière disparaît dans bien d'autres réactions que l'amidation et la télomérisation ainsi que nous venons de le voir.

De plus au cours des calculs qui ont permis l'élaboration du modèle, nous avons été obligés d'avoir recours à l'approximation mathématique suivante :

$$k_8 = \sqrt{k_7 \; k_9}$$

approximation sans fondements physiques ainsi que nous l'avons vu au cours de l'étude de la photosynthèse de l'éthane-diamide (chapitre II de la première partie). En second lieu, l'intégration de la vitesse de consommation de l'oléfine nous obligeait à supposer que l'intensité absorbée était constante dans

le volume, ce qui n'est pas le cas.

Avec ces hypothèses, on a calculé les constantes A_j en références à des résultats expérimentaux selon la méthode présentée au début de ce chapitre. Leur nombre important (cinq) a considérablement compliqué le problème et nous ne pouvons pas affirmer que les constantes obtenues représentent la solution idéale. Nous n'avons pu effectuer qu'un seul contrôle.

En effet, seule la constante $A_3 = k_4/k_5$ est accessible à une évaluation expérimentale, lorsqu'on fait le rapport des vitesses d'amidation et de télomérisation. Or, expérimentalement, les valeurs obtenues, sont voisines de 5.10^{-3} alors que le calcul propose $4{,}026.10^{-2}$. Nous voyons donc que le modèle intégré prévoit une constante de vitesse d'amidation dix fois plus grande environ par rapport à la vitesse de télomérisation que dans la réalité ; or la surestimation de cette seule constante implique un rendement chimique trop élevé, d'où l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Elle peut, au moins partiellement, expliquer certaines divergences observées pour le modèle intégré.

Nous avons vu en effet que vitesse d'amidation et concentration en amide calculées, bien que passant par un maximum pour une certaine concentration en oléfine, tendaient pratiquement vers une valeur limite aux grandes concentrations en formamide, à l'opposé des résultats expérimentaux qui montrent une décroissance nette de ces grandeurs en fonction de $[D]_o$, au-delà de l'optimum. Si l'on se réfère à l'étude cinétique générale de la 2ème partie, on sait qu'au cours d'une réaction en chaîne comportant une attaque allylique sur l'oléfine mais ne présentant pas de télomérisation, vitesse et concentration du composé d'addition tendent asymptotiquement vers une limite lorsqu'on accroît indéfiniment la concentration initiale en oléfine. Un maximum apparaît d'autant plus net que la vitesse de télomérisation est élevée, au cours d'une réaction en chaîne avec attaque allylique.

En outre, le modèle met clairement en évidence des optima pour la vitesse de télomérisation et la concentration en télomère lorsqu'on fait varier le paramètre concentration en formamide. On remarque sur le graphique II de la fig.25 que pour une concentration initiale en oléfine de 0,06 mole /litre,

l'optimum se situe aux environs de 2 moles/litre de formamide d'après le modèle. Or, expérimentalement, on constate que la concentration en télomère croît régulièrement pour atteindre un palier aux environs de 10 moles/litre de formamide. Les mesures n'ont pû être obtenues au-delà, l'oléfine n'étant plus miscible. Si l'optimum existe, il se situe au-delà de cette concentration en formamide de 10 moles/litre. Des considérations mathématiques simples relatives au modèle montrent que le maximum se déplace vers les grandes concentrations en formamide si l'on diminue la constante A_3.

$$\frac{d\ [Tel]}{dt} = \frac{[D]^2}{[D] + A_3\ [F]} \cdot \frac{1}{A_1 A_5 \left\{1 + \frac{A_2}{[F]}\right\} [D] + A_4 \sqrt{1 + \frac{A_2}{[F]}}}$$

Mais ceci montre simplement l'insuffisance (ou l'imprécision) du traitement mathématique qui a permis d'obtenir les constantes A_j à partir des seules valeurs expérimentales des concentrations en oléfine en fonction du temps. Le traitement idéal aurait consisté à introduire les résultats relatifs à l'amide et au télomère, ce qui est impossible mathématiquement dans le cas présent.

Il est apparu lors de l'étude de cas simples (éthane-diamide, première partie, chapitre II), que les méthodes d'ajustement peuvent donner des résultats satisfaisants. Mais le cas de la réaction d'amidation est trop complexe pour que la méthode mathématique utilisée ait un caractère de précision probant.

- V -

PROBLEMES POSES PAR LA REALISATION D'UN REACTEUR FONCTIONNANT EN REGIME STATIONNAIRE

Jusqu'à présent la réaction de photoamidation a été étudiée, dans des réacteurs de type "dynamiques", c'est-à-dire sans renouvellement des réactifs consommés ("batch"). Les réactions durent ainsi un temps trop court pour que soient sensibles des effets que l'on peut observer dans un réacteur fonctionnant en régime stationnaire, effets consécutifs à :

- l'accumulation des produits secondaires,
- la durée de contact des réactifs et l'accumulation des produits de la réaction,
- la présence d'oxygène due à la circulation des réactifs. (voir annexe II) etc...

Les effets observés peuvent être d'ordre chimique (réactions des produits entre eux), ou physique (absorption dans l'ultra-violet, changement de viscosité des solutions, précipitation de certains produits, etc...).

Nous présentons au cours de cette étude le dispositif expérimental utilisé pour réaliser un réacteur stationnaire dans lequel nous maintenons constantes les concentrations en oléfine, acétone et formamide. L'alkylamide est extraite au fur et à mesure de sa formation ; les produits secondaires de la réaction sont recyclés. Nous avons d'autre part calculé la concentration optimale en acétone pour le réacteur équipé d'une source polychromatique.

L'interprétation des résultats obtenus jointe à l'étude des spectres ultra-violet

de la solution irradiée ont permis de mettre en évidence une réaction chimique parasite lente entre l'acétone et le formamide [Réaction de LEUCKART (78)], donnant naissance à des produits possédant des propriétés nettement inhibitrices. Ceci nous a obligés à modifier le dispositif d'extraction des produits de la réaction afin de ne pas recycler l'inhibiteur dérivé de l'acétone et du formamide.

A. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - Réacteur

Le réacteur est constitué par un manchon cylindrique de "pyrex" de 10 cm de rayon et de 15 cm de hauteur (voir figure 27). Des brides en acier inoxydable (18/8/3) recouvertes de téflon ferment les extrêmités du manchon. Des passages ménagés dans les brides d'acier permettent l'introduction et l'extraction des réactifs ; le porte-lampe, en quartz, est coaxial.

On a réalisé une circulation en continu des réactifs qui traversent successivement :

- le réacteur
- un échangeur
- la pompe
- le décanteur.

Les dispositifs annexes sont mentionnés sur la figure 27 : on peut noter un vase de remplissage, un dispositif de prise d'échantillons, une sonde à oxygène, une sonde thermique, etc...

2 - Source

Afin d'avoir des vitesses de réaction suffisamment grandes nous avons utilisé une lampe à moyenne pression de mercure Philips HOK de 1200 watts de puissance électrique. La répartition spectrale et la puissance lumineuse dans l'ultra-violet de cette source ont été déterminées par le laboratoire

de photométrie de la S. N. P. A. selon les techniques mises au point par GARCIA et BORDENAVE (79). Les résultats sont donnés dans l'annexe I. Disons seulement que cette source émet 30,6 watts à 313,2 nm, soit $4,83.10^{19}$ photons par seconde. La puissance rayonnée totale, entre 249 et 577 nm est de 307,2 watts.

3- Conditions opératoires

Le solvant est toujours le tertio-butanol. On a travaillé avec une concentration de dix moles par litre de formamide et de 0,045 mole par litre de dodécène - 1 (1 % en volume). Une pompe doseuse injecte ce dernier dans le réacteur de façon continue au fur et à mesure de sa consommation. On ajuste la concentration en formamide de façon discontinue. On a adopté le même procédé pour l'acétone.

Les techniques de dosage des réactifs et des produits formés sont décrites dans l'annexe I.

Le volume total des réactifs circulant dans l'installation est de 4 litres. La température dans le réacteur est de 40° C.

4 -Détermination de la concentration en acétone

Afin d'éviter un certain nombre d'expériences systématiques tendant à définir la concentration optimale en acétone nous avons préféré calculer cette dernière.

Connaissant la répartition spectrale de la source, la géométrie du réacteur et la loi définissant la vitesse locale d'amidation en fonction de l'intensité absorbée, il est possible, en utilisant le modèle défini dans la seconde partie, de calculer la concentration optimale en acétone. Il est également intéressant de connaître l'allure de la vitesse de production en fonction de la

concentration en acétone : on obtient ainsi par rapport à la concentration optimale, les écarts susceptibles de ne pas affecter de façon sensible les vitesses de production.

On a vu que la vitesse moyenne de production dans un réacteur cylindrique, pouvait s'exprimer de la façon suivante en fonction de l'intensité absorbée :

$$\frac{dP}{dt} = K \int_{r_o}^{r_1} \frac{\sum_\lambda W_\lambda \varepsilon_\lambda [A] \exp\left\{ - (r-r_o) \varepsilon_\lambda [A] \right\}}{\left[\left[\sum_\lambda \frac{W_\lambda}{2\pi r L} \varepsilon_\lambda [A] \exp\left\{ - (r-r_o) \varepsilon_\lambda [A] \right\} \right]^{1/2} + k' [D] \right]} dr$$

On a vu également que $\frac{dP}{dt}$ passe par un maximum pour une certaine valeur de $[A]$, les autres paramètres étant fixés. Ces paramètres sont :

r_o : rayon du porte-lampe (2,65 cm)

r_1 : rayon du réacteur (5,048 cm)

L : longueur de la lampe (15 cm)

$[D]$: concentration en dodécène (0,045 Ml^{-1})

La variation de la production instantanée locale est représentée sur la figure 28. On détermine graphiquement la concentration optimale en acétone qui est de 0,20 Ml^{-1}. On voit d'autre part sur le graphique que cette valeur peut varier de 50 pour cent de part et d'autre du maximum sans affecter de plus de 2,7 pour cent la vitesse moyenne, ce qui est négligeable vis-à-vis des autres causes d'erreur.

5 - Extraction de l'amide synthétisé

Parmi les produits synthétisés, le tridécanamide est de loin le moins soluble dans le milieu réactionnel. (20 à 25 g par litre dans la solution initiale). Cette faible solubilité est une propriété connue des amides

(80) et elle a été mise à profit pour son extraction. Une pompe (P_3) fait circuler en permanence la solution venant du réacteur vers un décanteur refroidi aux environs de 5° C(*). Il reste donc, dans la solution une certaine concentration d'amide correspondant à la solution saturée à 5° C (5 g par litre). L'amide s'accumule dans le fond du décanteur et est prélevé par filtration.

On précipite de la même façon l'éthane-diamide et l'alkylsuccinamide.

Il faut cependant noter qu'avec l'accumulation des produits secondaires, l'alkyldiméthylcarbinol en particulier, la solubilité de l'amide s'accroît au cours du temps. Il est donc difficile de suivre la réaction en dosant l'amide récupéré, c'est pourquoi nous avons choisi de doser l'oléfine. Sa concentration conditionne d'ailleurs toute la réaction.

B - RESULTATS

On a effectué 18 irradiations de la même solution pendant des durées variables. Du fait des interruptions entre chaque irradiation, il faut distinguer la durée totale d'irradiation du temps de séjour des réactifs dans l'installation.

Les résultats portent sur la consommation horaire moyenne de dodécène en fonction de la durée d'irradiation. Nous avons reporté dans la colonne 2 du tableau 10 ci-dessous cette consommation. Dans la colonne 3 nous avons mentionné le temps de séjour des réactifs dans l'installation, et en colonne 4 l'absorbance de la solution du réacteur sur 0,5 cm avant chaque nouvelle irradiation.

(*) - *Une partie de l'amide dissous dans le milieu réactionnel se sépare dans le décanteur.*

Les résultats montrent que la consommation moyenne horaire en dodécène décroît constamment au cours du temps, pour tendre finalement vers zéro. Cette décroissance ne semble pas liée à la durée des irradiations mais plutôt à la densité optique de la solution qui s'accroît en même temps que le temps de séjour des réactifs dans l'installation. Il semble donc y avoir réaction chimique entre produits présents dans le réacteur pour donner des composés possédant un spectre d'absorption dans l'ultra-violet ; ces produits sont également susceptibles de désactiver l'acétone, ou d'inhiber les réactions en chaîne.

La figure 29 montre le spectre d'absorption du milieu réactionnel après un temps de séjour des réactifs de 105 heures (courbe 2), comparé au spectre de la solution initiale (courbe 1). Il est manifeste qu'un ou plusieurs produits sont apparus, possédant une bande d'absorption centrée sur 340 nm.

TABLEAU 10

CONSOMMATION DU DODECENE ET ABSORBANCE DE LA SOLUTION

N° de l'irradiation	Durée des irradiations (heures et minutes)	consommation moyenne horaire de dodécène (ml/h)	Temps de séjour dans l'installation (heures)	Absorbance à 340 nm du milieu réactionnel sur 0,5 cm
1	3 h	60	3	0,07
2	6 h 25	52	7	0,09
3	4 h 30	50	81	0,21
4	5 h 05	40	105	0,56
5	6 h	26	129	0,66
6	6 h	23	153	0,93
7	6 h 45	25	177	1,301
8	7 h 30	27	225	2
9	6 h	26	249	-
10	8 h 30	27	273	-
11	8 h 30	20	297	-
12	8 h	15	321	-
13	7 h	19	369	-
14	8 h 15	16	393	-
15	8 h	15	417	-
16	7 h	12	441	-
17	8 h	10	468	-
18	7 h	tend vers 0	513	-

On a remarqué en outre une diminution de l'absorbance du milieu réactionnel pendant les premières heures de toutes les irradiations ; puis il y a stabilisation. Cette variation est reportée dans le tableau 11. On a choisi de mesurer l'absorbance de la solution réactionnelle après 105 heures de temps de séjour et on a mesuré l'absorbance à 340 nm au cours de l'irradiation (irradiation n° 4).

TABLEAU 11

Variation de l'absorbance du milieu réactionnel au cours de l'irradiation n° 4

Durée de l'irradiation (heures)	Absorbance à 340 nm sur 0,5 cm
0	0,56
1	0,39
2	0,37
3	0,32
4	0,31
5	0,34

On voit donc que les produits responsables de l'absorption ultra-violette ont tendance à s'accumuler en fonction du temps de séjour puis à réagir ou à être photolysés durant l'irradiation. Ceci tend à confirmer qu'ils ne sont pas d'origine photochimique.

C - REACTION DE LEUCKART ENTRE ACETONE ET FORMAMIDE

1 - Essais préliminaires

On a d'abord vérifié que les produits résultant des réactions photochimiques et radicalaires ne présentaient pas d'absorption dans l'ultra-violet à 340 nm. Un "blanc" contenant les réactifs et porté à 40° C durant une centaine d'heures présentait une absorption importante à 340 nm. On a ainsi déterminé qu'une réaction lente se produit entre l'acétone et le formamide. Cette réaction est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de réaction de LEUCKART (78) pour donner, avec un rendement très bas et une vitesse très lente, du N-isopropyl formamide selon la réaction globale :

$$(CH_3)_2 - C = O + H_2 NCH = O \xrightarrow{\quad} \text{Produits ...} \xrightarrow{\quad} (CH_3)_2 CHNCH=O$$

2 - Résultats et schéma réactionnel

Après avoir porté à l'ébullition à reflux durant 10 heures une solution à 15 pour cent d'acétone dans le formamide, nous avons identifié les produits répondant aux caractéristiques suivantes :

- N-isopropyl formamide, liquide bouillant à 220° C ; il présente une absorption dans l'ultra-violet analogue à celle du formamide. C'est le produit majeur de la réaction. On a vérifié qu'il était susceptible de se condenser avec l'acétone de la même façon que le formamide.

- Carbonate d'ammonium NH_4HCO_3 solide blanc sublimable à la température ambiante ; il se dégage constamment au cours de la réaction. Ce produit présente une absorption vers 260 nm.

- Formiate d'ammonium $HCOONH_4$, solide blanc sublimable, ne présentant une absorption que dans l'ultra-violet lointain.

- N-formyl isopropylimine $(CH_3)_2 \quad C = NCHO$, liquide odorant

bouillant aux environs de 80° C ; on ne peut en isoler que de très petites quantités ; il possède deux massifs d'absorption dans l'ultra-violet à 313 nm et 237 nm. Les coefficients d'extinction moléculaires sont de l'ordre de 50 et 10.000 respectivement pour ces deux bandes que l'on peut rapprocher des bandes (n_o, π^*) et (π, π^*) de la méthacroléine par exemple (voir les deux spectres sur la figure 30) qui possèdent une conjugaison non pas entre l'azote et l'oxygène mais le carbone et l'oxygène. Le rendement quantique de photolyse de cette imine à 253,7 nm, est faible (inférieur à 0,1).

- Une huile brune présentant une fluorescence bleu-vert importante sous l'action d'un rayonnement de 350 nm. Cette huile montre une absorption importante à 325 nm. En solution dans tertiobutanol elle est photolysée par les radiations 253,7 et 300 nm pour donner des produits absorbant dans l'ultra-violet lointain. Le spectre de cette huile est représenté sur la figure 31.

- Une huile jaune, présentant une légère fluorescence verte à 350 nm. Elle absorbeles radiations de 335 nm, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 31. Le rendement quantique de photolyse de cette huile est inférieur à celui de l'huile brune décrite ci-dessus.

A l'aide de ces résultats nous avons schématisé la réaction de LEUCKART comme suit :

$$(CH_3)_2\ C = O + H_2NCHO \rightleftharpoons (CH_3)_2\ C = NCHO + H_2O$$

$$HCONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HCOONH_4$$

$$HCOONH_4 + (CH_3)_2\ C = NCHO \rightleftharpoons (CH_3)_2\ CHNHCHO + CO_2 + NH_3$$

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4\ HCO_3$$

$$n\ (CH_3)_2\ C = NCHO \longrightarrow \begin{cases} \text{huiles brunes} \\ \text{huiles jaunes} \end{cases}$$

3 - Contrôle de l'activité photochimique des produits de la réaction de LEUCKART

Afin de contrôler l'activité des produits de la réaction de LEUCKART nous avons effectué la réaction de photoamidation en présence de ces produits, un par un, et avons comparé la vitesse de disparition de l'oléfine à celle que l'on obtient à partir d'une solution de réactifs purs, de composition suivante :

- $[\text{formamide}] : 10\ Ml^{-1}$
- $[\text{acétone}] : 0{,}45\ Ml^{-1}$
- $[\text{dodécène}] : 0{,}06\ Ml^{-1}$

dans le réacteur décrit dans l'annexe I, p.[illegible] (paragraphe a) équipé d'une lampe RPR 3000 Å à 40° C.

Nous avons étudié l'activité des produits suivants :

- N-formylisopropylimine
- Carbonate d'ammonium
- Huile brune
- Huile jaune

pour une durée d'irradiation de 1 heure.

Les résultats exprimant la consommation horaire moyenne de dodécène en présence de ces produits sont consignés dans le tableau 12 ci-après. La quantité de produit ajoutée est telle que la densité optique de la solution à 340 nm soit égale à 1 sur 1 cm.

TABLEAU 12

Influence des produits de la réaction de LEUCKART sur la photoamidation des oléfines

Produit	Quantité ajoutée	Consommation horaire moyenne de dodécène (ml/h)
N-méthylisopropylimine	traces	0,54
Carbonate d'ammonium	0,5 g	1,3
Huile brune	4 ml	0
Huile jaune	0,25 ml	0,8
Réactifs purs	-	1,78

On constate que des traces de N-méthylisopropylimine abaissent notablement la vitesse de réaction. Si l'on ajoute des quantités mesurables de ce produit la réaction est complètement inhibée. Compte tenu de son spectre électronique (voir figure 30) on peut penser que ce produit désactive l'acétone excitée avec un haut rendement.

On constate que l'addition d'huile fluorescente brune (4 ml) arrête complètement la réaction durant les deux heures d'irradiation nécessaires à sa destruction, sous l'effet des radiations ultra-violettes. Lorsque la coloration a disparu on observe le démarrage de la réaction d'addition mais la consommation d'oléfine reste faible (0,3 ml/heure pendant cinq heures). Le spectre ultra-violet de la solution montre que la réaction d'amidation n'a lieu que lorsque l'huile est presqu' entièrement photolysée.

L'huile jaune n'est pratiquement pas photolysée ; de ce fait son accumulutation dans le milieu réactionnel tend à inhiber la réaction d'amidation.

Si l'on ajoute une deuxième fois 0,25 ml de ce produit, la consommation de dodécène passe de 0,8 à 0,2 ml à l'heure.

Donc, si l'on veut que le réacteur ait une production constante au cours du temps, il est nécessaire d'éliminer les produits de la réaction de LEUCKART au fur et à mesure de leur formation. Nous ne nous étendrons pas ici sur les essais tentés dans ce sens. Notons seulement, qu'en une seule opération qui consiste à évaporer le tertio-butanol, on sépare le formamide d'une part, que l'on recycle, et tous les produits de la réaction d'autre part, y compris une grande partie des produits de la réaction de LEUCKART.

D - CONCLUSIONS

On a étudié la réaction de photoamidation dans un réacteur fonctionnant en régime stationnaire. L'oléfine est ajoutée de façon continue par une pompe doseuse, et seul parmi les produits synthétisés, l'amide est récupéré. On constate qu'avec l'accroissement du temps de séjour des réactifs dans l'installation la vitesse d'amidation diminue constamment pour tendre finalement vers zéro. Le milieu réactionnel montre simultanément une bande d'absorption centrée sur 340 nm.

L'étude fait apparaître les points importants suivants :

- l'accumulation des produits issus des réactions radicalaires n'a pas d'effet sur la vitesse d'amidation,

- l'acétone et le formamide se condensent thermiquement (réaction de LEUCKART pour donner du N-isopropyl formamide, du formiate d'ammonium du N-formylisopropylimine et des huiles fluorescentes.

L'imine et les huiles fluorescentes présentent un fort pouvoir inhibiteur et il est vérifié que leur accumulation dans le milieu réactionnel bloque la réaction d'amidation, vraisemblablement par désactivation du triplet de l'acétone. Afin de maintenir dans le réacteur une vitesse de réaction constante il faut donc éviter de recycler les produits de la réaction de LEUCKART.

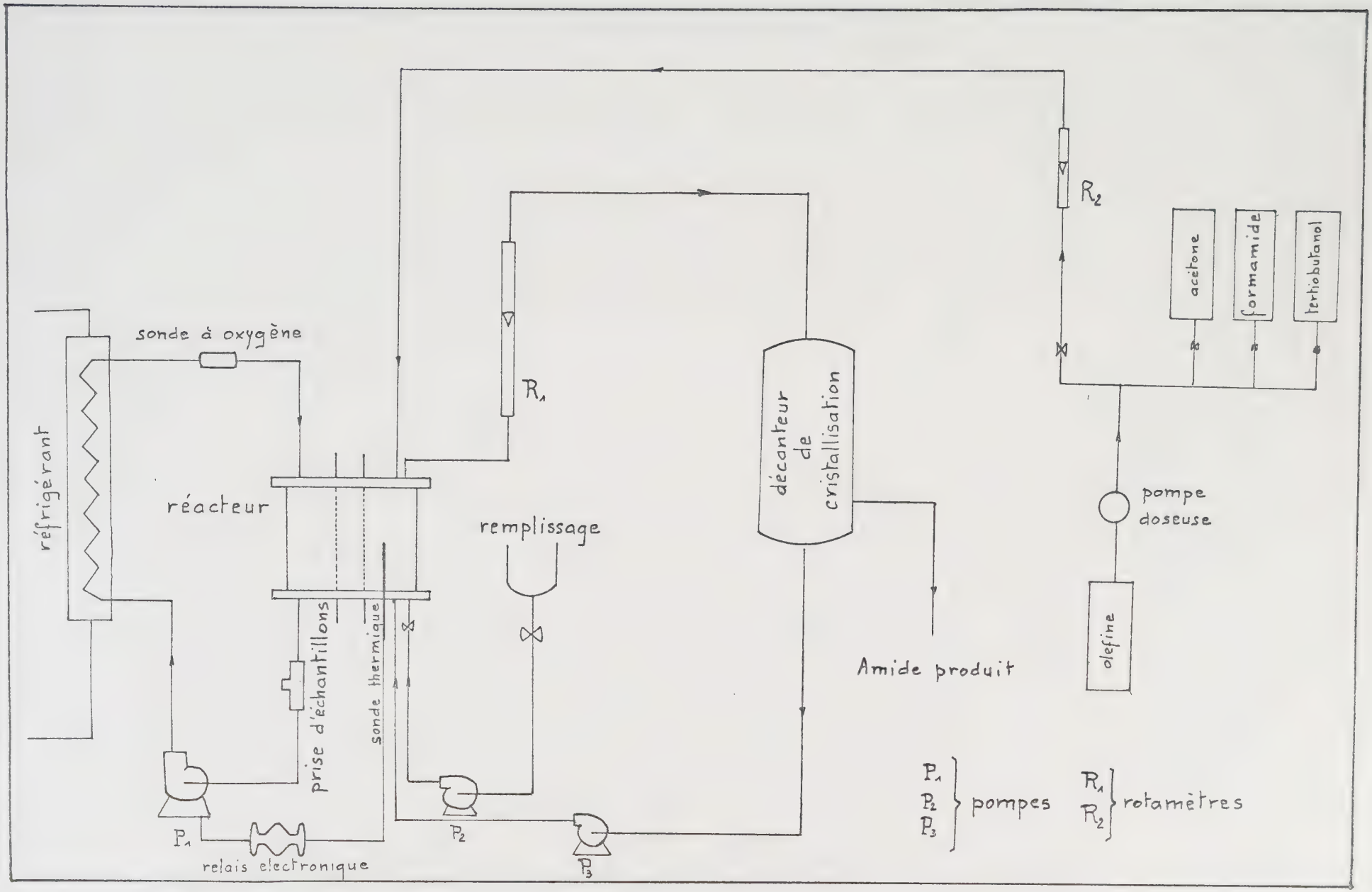


Figure 27. Installation de photoamidation des oléfines en continu.

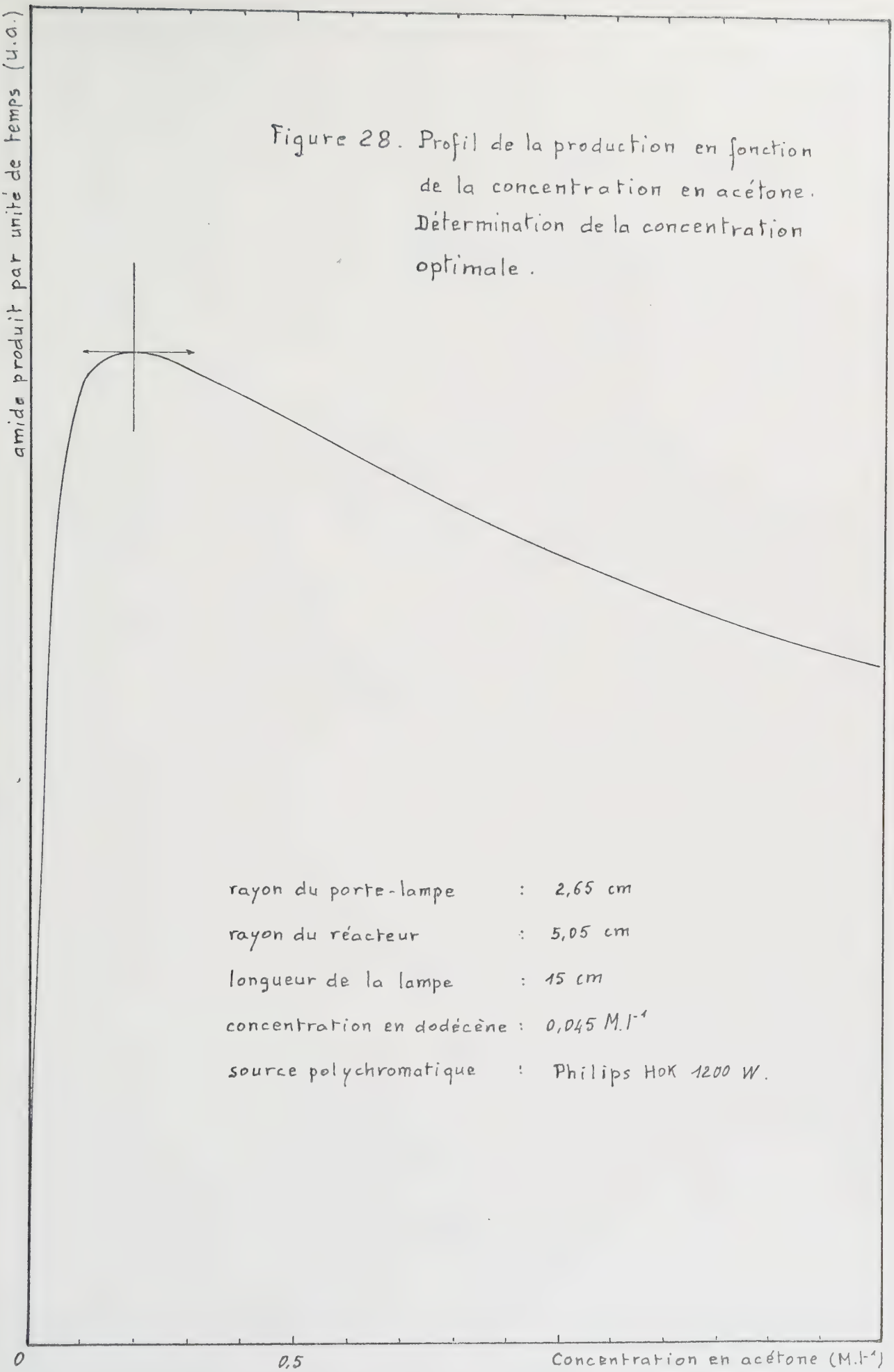


Figure 28. Profil de la production en fonction de la concentration en acétone. Détermination de la concentration optimale.

rayon du porte-lampe : 2,65 cm

rayon du réacteur : 5,05 cm

longueur de la lampe : 15 cm

concentration en dodécène : 0,045 $M.l^{-1}$

source polychromatique : Philips HOK 1200 W.

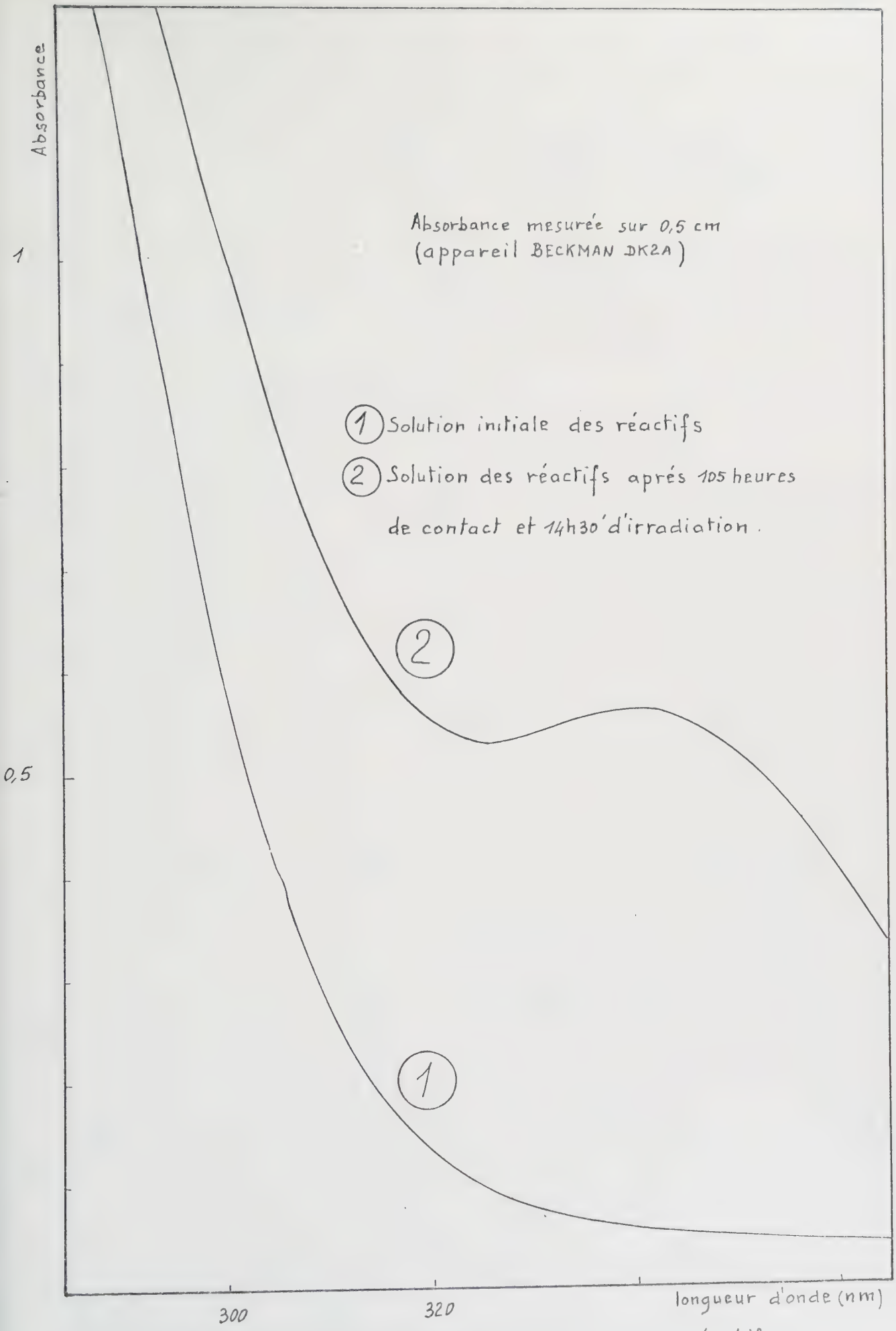


Figure 29. Evolution de l'absorbance de la solution des réactifs.

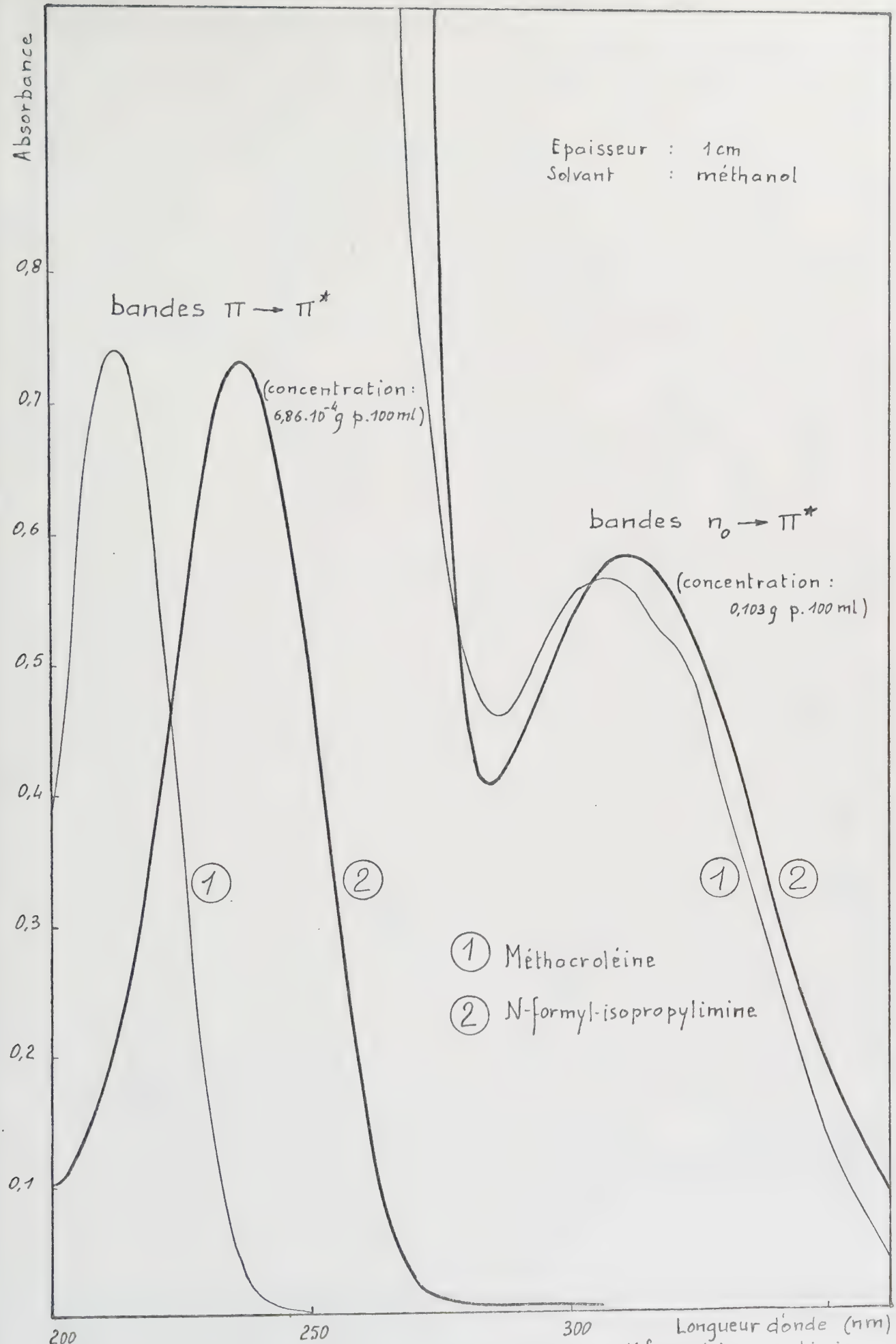


Figure 30. Spectre d'absorption ultra-violet du N-formyl-isopropylimine et de la méthacroléine.

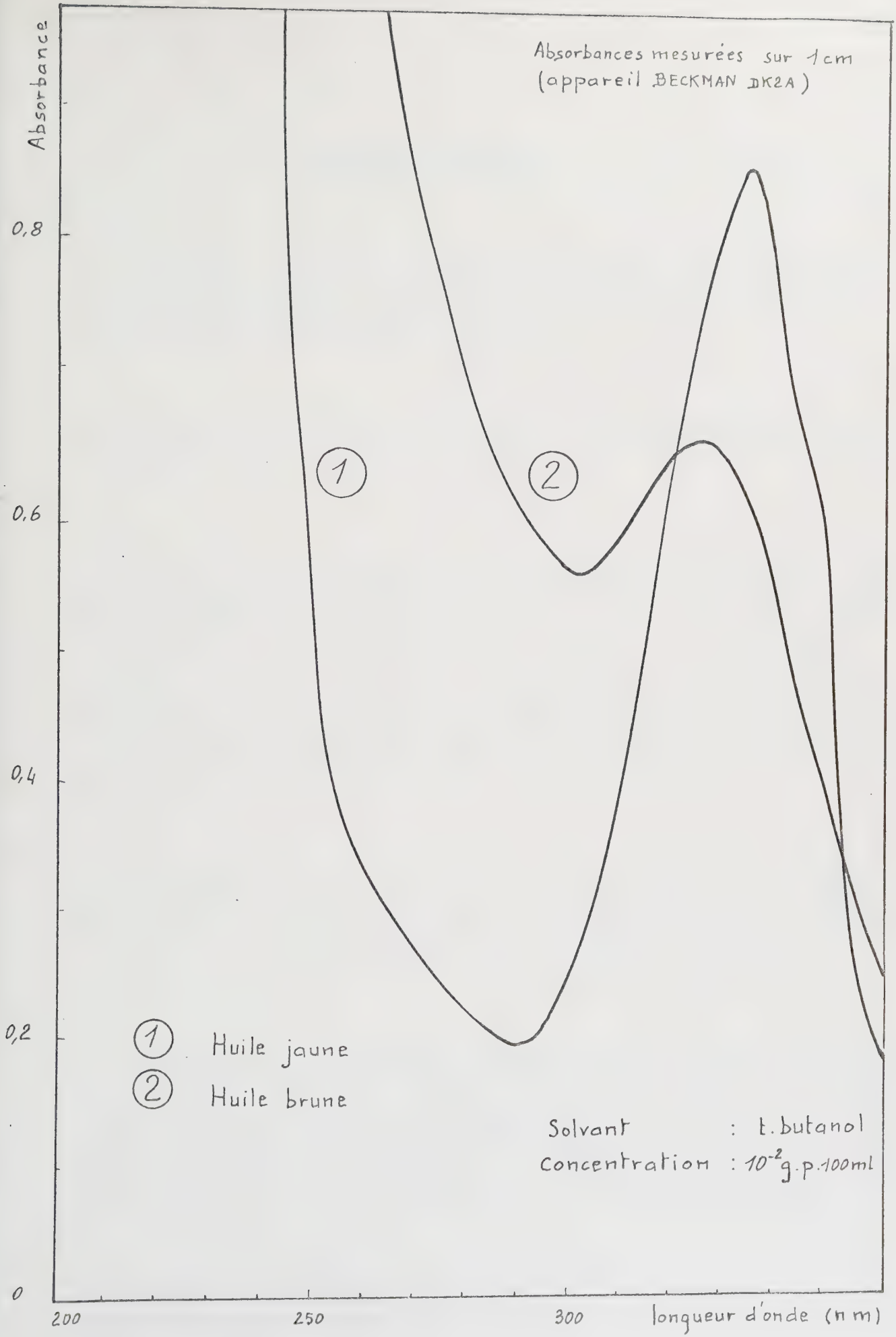


Figure 31. Spectre d'absorption des huiles résultant de la condensation de l'acétone sur le formamide.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail nous a permis de préciser différents aspects des mécanismes de la réaction photochimique d'amidation et plus généralement des réactions d'addition radicalaires sur les oléfines.

Au point de vue du mécanisme de la réaction de photoamidation nous avons, par rapport aux travaux d'ELAD, précisé trois points :

1 - Le mécanisme de la réaction d'initiation par photoréduction par le formamide de l'acétone excitée est confirmé par les résultats obtenus en photolysant le système acétone-formamide. On a pu voir qu'en présence de fortes concentrations en formamide le rendement quantique de photoréduction de l'acétone est voisin de l'unité. La possibilité d'un transfert d'énergie de l'acétone excitée au formamide semble exclue si l'on s'en réfère aux résultats d'un calcul CNDO du formamide, calcul qui place le niveau triplet le plus bas de cette molécule à 4,17 eV (contre 3,5 eV pour l'acétone).

2 - La vitesse de la réaction en chaîne "obscure" consécutive à l'initiation, est limitée par l'attaque radicalaire de l'hydrogène allylique de l'oléfine :

$$\cdot CONH_2 + RCH_2CH = CH_2 \longrightarrow HCONH_2 + R\cdot CHCH = CH_2$$

3 - Nous avons mis en évidence une réaction lente de condensation entre l'acétone et le formamide (réaction de LEUCKART). Il se forme notamment le N-formylisopropylimine $(CH_3)_2 = NCHO$ dont la conjugaison entre les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène est responsable d'une absorption importante dans l'ultraviolet d'une part, et de la désactivation de l'acétone excitée d'autre part.

Un traitement cinétique global de la réaction d'amidation n'a été possible qu'après une étude expérimentale détaillée. Pour parvenir à un modèle cinétique

compréhensible de la réaction d'amidation, il a été nécessaire de schématiser au maximum le mécanisme en axant ce dernier uniquement sur la formation de composés à fonction amide. Mais, étant donné les simplifications apportées, le modèle ne permet de retrouver que les tendances caractéristiques du type de transformation étudiée.
En fonction des paramètre chimiques il est apparu :

- que pour une concentration en formamide fixée, il existe une concentration en oléfine au-delà de laquelle la vitesse d'amidation est constamment décroissante ;

- que cette vitesse croît constamment avec la concentration en formamide ;

- que le rendement chimique en amide croît également avec le rapport des concentrations en formamide et oléfine.

Ces résultats sont le reflet de la concurrence entre la réaction d'addition et les réactions d'attaque allylique et de télomérisation.

L'étude de l'influence des paramètres physiques a fait l'objet d'un traitement cinétique spécial, emprunté en partie au génie chimique. La détermination du profil de l'intensité lumineuse dans un réacteur photochimique s'est avérée indispensable pour différencier les vitesses locales des vitesses moyennes, et analyser quantitativement l'effet du photoinitiateur. Nous avons pu ainsi rendre compte des phénomènes suivants :

- il existe une concentration optimale en acétone, qui est fonction de la géométrie du réacteur,
- les vitesses locales et moyennes croissent constamment lorsqu'on augmente la puissance de la source,
- la vitesse moyenne de production croît avec le rayon du réacteur,
- selon la concentration en oléfine la vitesse locale d'amidation tend à être proportionnelle à l'intensité absorbée (fortes concentrations en oléfine, supérieures à 0,5 moles par litre), ou à la racine carrée de l'intensité absorbée (faibles concentrations en oléfine). Cela se traduit par des courbes

particulières de la production en fonction de la concentration en photo-initiateur.

Un traitement mathématique des résultats expérimentaux relatifs aux variations de la concentration en oléfine en fonction des paramètres chimiques a été tenté en vue de connaître le rapport des constantes de vitesse exprimant la concurrence entre la réaction d'addition sur l'oléfine et les réactions de télomérisation et d'attaque allylique. Du fait des approximations nécessaires pour effectuer les calculs, les résultats se sont avérés décevants et l'on ne peut retenir les valeurs déterminées pour ces rapports de constantes.

Enfin nous avons essayé de conclure ce travail en réalisant un réacteur de photoamidation fonctionnant en régime stationnaire. Ce travail nous a permis de mettre en évidence la réaction de LEUCKART, réaction purement thermique, entre l'acétone et le formamide, et qui est responsable de l'apparition de composés inhibiteurs de la réaction d'amidation. Afin d'obtenir une production continue et constante d'amide, il est obligatoire d'éliminer ces composés au fur et à mesure de leur formation.

Notons pour conclure, que la réaction découverte par ELAD offre une voie originale et d'un grand intérêt pour synthétiser des amides grasses ; mais , ainsi que nous venons de le voir, la mise en oeuvre d'un réacteur de production nécessite une connaissance approfondie de la réaction basée sur des notions fondamentales.

B I B L I O G R A P H I E

(1) D. ELAD et J. ROKACH, Brevet Israël n° 18.253 du 25.11.1965 (déposé le 19.11.62) et U.S. Patent Office 3, 325, 388.

(2) D. ELAD et J. ROKACH, J. of Org. Chem. 29, 1855 (1964)

(3) D. ELAD, Fortschritte der Chemischen Forschung 7, 3, (1967)

(4) D. ELAD, "Organic Photochemistry" Vol. 2, O.L. CHAPMAN Ed. M. DEKKER (New-York) (1969)

(5) R.P. WAYNE, "Photochemistry", Butterworths (1970).

(6) P.J. WAGNER et G.S. HAMMOND, "Advances in Photochemistry" vol. 5 p. 21 Interscience Publishers (1968).

(7) J.N. PITTS et J.K.S. WAN, "The Chemistry of the Carbonyl Group" S. PATAI, Ed. Interscience Publishers (1966)

(8) R. LIVINGSTONE et H. ZELDES, J. Chem. Phys. 47, 4173 (1967)

(9) J. OLLIVIER et C. LEIBOVICI, Tetrahedron, 27, 5515-5521 (1971).

(10) G. BERTHIER et J. SERRE, "The Chemistry of the Carbonyl Group" S. PATAI Interscience Publishers (1966)

(11) H.D. HUNT et W.T. SIMPSON, J. Am. Chem. Soc. 75, 4540 (1953)

(12) S. NAGAKURA Mol. Phys. 3, 105 (1960)

(13) J. DEL BENE et H.H. JAFFE, J. Chem. Phys. 50, 1126 (1969)

(14) M. BABA, J. Chem. Soc. (Japan) 72, 214 (1951)

(15) S. NAGAKURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 164 (1952)

(16) E. M. GILMORE, G.E. GIBSON et Mc. CLURE D.S., J. Chem. Phys. 20, 829 (1952).

(17) H.E. O'NEAL et C.W. LARSON, J. Phys. Chem. 73, 1011 (1969)

(18) R.F. BORKMAN et D. KEARNS, J. Chem. Phys. 44, 945 (1966)

(19) R.E. REBBERT et P. AUSLOOS, J. Am. Chem. Soc. p. 4803 (20 - XI - 1964)

(20) J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "Approximate Molecular Orbital Theory" Mc. Graw Hill Book Co (New-York) (1970).

(21) J. DEL BENE et H.H. JAFFE, J. Chem Phys. 48, 1807, 4050 (1968)

(22) C.C. COSTAIN et J.M. DOWLING, J. Chem. Phys. 32, 1, 158 (1960)

(23) M. ITHOH et R.S. MULLIKEN, J. Phys. Chem. 73, 4332 (1969).

(24) J. OLLIVIER et C. LEIBOVICI, Résultats non publiés.

(25) J. OLLIVIER et C. LEIBOVICI, J. Mol. Structure 6, 409, (1970)

(26) S.R. BOSCO, A. CIRILLO et R.B. TIMMONS, J. Am. Chem. Soc. 91, 12, 3140 - 43 (1969)

(27) J.C. BODEN et R.A. BACK, Trans. Faraday. Soc. 66, 1, 175 - 182, (1970)

(28) H. SHAW et S. TOBY, J. Phys. Chem. 72, 7, 2337 (1968)

(29) P. GRAY, A.A. HEROD et A. JONES, Chem. Rev. 71, 3, 247 - 294 (1971)

(30) T. BERCES, "Decomposition and isomerization of organic compounds" vol. 5 p. 309 - 335. BAMFORD et TIPPER. Elsevier Publishing Company (1972).

(31) J.G. CALVERT et J.N. PITTS, "Photochemistry" John Wiley sons (1966)

(32) J.T. PRZYBYTEK, S.R. SINGH et J. KAGAN, J. Chem. Soc. (Sect. D) n° 20 1224 (1969)

(33) J.C. DALTON et N.J. TURRO, Ann. Rev Phys. Chem. 21, 499, (1970)

(34) C.W. WHELAND, "Resonance in Organic Chemistry", 283, Wiley (New-York) (1955)

(35) M. KASHA, M. BURTON, KIRKBY, J.S. SMITH et J.L. MAGEE, "Comparative Effects of Radiations" Wiley (New-York) 72 - 76 (1960)

(36) M. KASHA, "Light and Life", J. Hopkins Press, 31 - 64 (1961)

(37) H.E. ZIMMERMAN et W.H. SCHUSTER, J. Am. Chem. Soc. 83, 4486 (1961), et 84, 4527 (1962).

(38) W.A. NOYES, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, "Adv. in Photochemistry" vol. 6 p. 316 (Wiley) (1968)

(39) C. WALLING et M.J. GIBIAN, J. Am. Chem. Soc. 87, 3361, (1965).

(40) A. PADWA, Tetrahedron Letters 3965 (1964)

(41) C.W. LARSON et H.E. O'NEAL, J. Phys. Chem. 70, 8, 2475 (1966)

(42) N.C. YANG et D.H. YANG, J. Am. Chem. Soc. 80, 2913 (1958)

(43) J. CERCUS, Thèse 3e cycle PAU (1970)

(44) British Patent 84 2277

(45) Jane SUBERLUCQ et J.L. SERIS, Rapport interne S.N.P.A. (1969)

(46) J. SINNREICH et D. ELAD, Tetrahedron, vol. 24, 4509 - 16 (1968)

(47) H. GROSSMANN, Z. Naturs forsch 20 b, 209 - 211 (1965)

(48) N.R. DRAPER et H. SMITH, "Applied Regression Analysis". John Wiley Sons, (New-York, London, Sidney) (1970)

(49) S.G. COHEN et J.I. COHEN, Tetrahedron Letters 46, 4823 (1968)

(50) S.G. COHEN et R.J. BAUMGARTEN, J. Am. Chem. Soc., 89, 3471 (1967)

(51) S.G. COHEN, D.A. LAUFER et W.V. SHERMAN, J. Am. Chem. Soc. 86, 3060 (1964)

(52) H. Mc. CONNEL, J. Chem. Phys. 20, 700 (1952)

(53) J.C. JUNGERS, "Cinétique Chimique Appliquée" Technip (1958)

(54) J.E. HUFF et C.A. WALKER, A.I. Ch. E. Journal 8, 2, 193 (1962)

(55) T. MATSUURA, A.E. CASSANO et J.M. SMITH, A.I. Ch. E. Journal 15, 4, 495 - 501 (1969)

(56) S.M. JACOB et J.S. DRANOFF, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., U.S.A. 64, n° 89 54 - 63 (1968)

(57) T. MATSUURA et J.M. SMITH, A.I. Ch. E. Journal 16, 6, 1064 (1970)

(58) T. MATSUURA et J.M. SMITH, Ind. Eng. Chem. Fund. 9, 2, 252 (1970)

(59) P.R. HARRIS et J.S. DRANOFF, A.I. Ch. E. Journal 11, 3, 497 - 502 (1965)

(60) J.M. JACOB et J.S. DRANOFF, A.I. Ch. E. Journal 16, 3, 359 (1970)

(61) V. SCHORR, B. BOVAL, V. HANCIL et J.M. SMITH, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 10, n° 4, 509 (1971)

(62) V. HANCIL et J.M. SMITH, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 10, n° 4, 515 (1971)

(63) T. MATSUURA et J.M. SMITH, Ind. Eng. Chem. Fund. 10, n° 2, 316 (1971)

(64) W.J. ZOLNER et J.A. WILLIAMS, A.I. Ch. E. Journal 17, n° 2 502, (1971)

(65) A.E. CASSANO et J.M. SMITH, A.I. Ch. E. Journal 13,5, 915 (1967) et 12, 6, 1124 (1966)

(66) C. WALLING et E.S. HUYSER, "Organic Reactions" 13, 95 (1963)

(67) Résultats obtenus au laboratoire.

(68) DUONG T.T.T., Thèse de docteur-ingénieur, PAU, (1969)

(69) SERANE, "Mathématiques de la physique appliquée", DUNOD (1965)

(70) MOUTON, Thèse CNAM, PAU (1970)

(71) J. OLLIVIER, travaux personnels (1972)

(72) A. ESPAGNAC, F. GUGUMUS et J. OLLIVIER, Résultats non publiés (1969)

(73) P. PELLETIER, "Techniques numériques appliquées au calcul scientifique", MASSON (1971)

(74) L. FRIEDMAN et H. SHECTER, Tetrahedron Letters, 7, 238 - 242 (1961)

(75) A. RIECHE, S. SCHMITZ et E. GRÜNDEMANN, Angew. Chem. 73, 621 (1961)

(76) Ibid, Z. Chem. 4, 5, 177 - 180 (1964).

(77) A. RIECHE, Angew Chem. 74, 5, 182 (1962).

(78) M.L. MOORE, "Organic Reactions" vol. V, p. 302, J. Wiley Sons (1967)

(79) A. BORDENAVE, "Contribution à l'étude des sources de rayonnement en photochimie" Thèse CNAM. PAU (1970).

(80) E. MATAŠA et C. MATAŠA, "Industrie Moderne des produits azotés" DUNOD (1968)

(81) P. ZUMAN, "Organic Polarographic Analysis" Pergamon Press (1964)

(82) R.E. VAN ATTA et D.R. JAMIESON, Anal. Chem. 31, 1217 (1959)

(83) F. FEIGL, "Spot Tests in Organic Analysis"Elsevier Publishing Company Amsterdam, London, New-York (1966)

(84) G.J. FONKEN, "Organic Photochemistry" O.L. CHAPMAN vol. 1 p. 236 M. DEKKER (1967

(85) C.A. PARKER, Proc. Roy. Soc. London A 220, 104, (1953); C.G. HATCHARD et C.A. PARKER ibid. A 235, 518 (1956)

(86) G.O. PHILLIPS "Energy Transfer in Radiation Processes" p. 63, 64 Elsevier publishing Company (1966)

(87) G. PORTER et M.W. WINDSOR, Proc. Roy. Soc. London A 245 238 - 258 (1958).

INDEX DES NOMS D'AUTEUR

AUSLOOS P. 19

BABA M. 14
BACK R.A. 27
BAUMGARTEN R.J. 50
BERGES T. 30
BERTHIER G. 10
BEVERIDGE D.L. 20
BODEN J.C. 27
BORDENAVE A. 79
BORKMAN R.F. 18
BOSCO S.R. 26
BOVAL B. 61
BURTON M. 35

CALVERT J.G. 31
CASSANO A.E. 55,65
CERCUS J. 43
CIRILLO A. 26
Mc CLURE D.S. 16
COHEN J.I. 49
COHEN S.G. 49,55,51
Mc CONNEL H. 52
COSTAIN C.C. 22

DALTON J.C. 33
DELBENE J. 13,21
DOWLING J.M. 22
DRANOFF J.S. 56,59,60
DRAPER N.R. 48
DUONG T.T.T. 68

ELAD D. 1,2,3,4,46

ESPAGNAC A. 72

FEIGL F. 83
FONKEN G.J. 84
FRIEDMAN L. 74

GIBIAN M.J. 79
GIBSON G.E. 16
GILMORE E.M. 16
GRAY P. 28
GROSSMANN H. 47
GRUNDEMAN E. 75,76
GUGUMUS F. 72

HAMMOND G.S. 6,38
HANCIL V. 61,62
HARRIS P.R. 59
HATCHARD 85
HEROD A.A. 28
HUFF J.E. 54
HUNT H.D. 11
HUYSER E.S. 66

ITOH M. 23

JACOB S.M. 56,60
JAFFE H.H. 13,21
JAMMIESON D.R. 82
JONES A. 28
JUNGERS J.C. 53

KASHA M. 35,36
KEARNS D. 18
KIRKBY 35

LARSON C.W. 17,41
LAUFER D.A. 51

LEIBOVICI C. 9,24,25
LIVINGSTONE R. 8

MAGEE J.L. 23
MATSUURA T. 55,57,58,63
MATAŠA E. 80
MATAŠA C. 80
MOORE M.L. 78
MOUTON 70
MULLIKEN R.S. 23

NAGAKURA S. 12,15
NOYES W.A. 38

OLLIVIER J. 9,24,25,71,72
O'NEAL H.E. 17,41

PADWA A. 40
PARKER C.A. 85
PELLETIER P. 73
PHILLIPS G.O. 86
PITTS J.N. 7,31,38
POPLE J.A. 20
PORTER G. 87
PRZYBYTEK J.T. 32

ROKACH J. 1,2
REBBERT R.E. 19
RIECHE A. 75,76,77

SCHMITZ S. 75
SCHORR V. 61
SCHUSTER W.H. 37
SERANE 69
SERIS J.L. 45
SERRE J. 10
SHAW H. 28
SHECTER H. 74

SHERMAN W.V. 51
SINGH S.R. 32
SINNREICH J. 46
SMITH J.M. 55,57,58,61,62,63,65
SMITH J.S. 35
SMITH H. 48
SUBERLUCQ J. 45

TIMMONS R.B. 26
TOBY S. 28
TURRO N.J. 33

VAN ATTA R.E. 82

WAGNER P.J. 6
WALKER C.A. 54
WALLING C. 39,66
WAN J.K.S. 7
WAYNE R.P. 5
WHELAND C.W. 34
WILLIAMS J.A. 64
WINDSOR M.W. 87

YANG D.H. 41
YANG N.C. 41
ZELDES H. 8
ZIMMERMAN H.E. 37
ZOLNER W.J. 64
ZUMAN P. 81

N O M E N C L A T U R E

ALPHABET LATIN

$[A]$	concentration en acétone (mole.l.$^{-1}$)
$[^3A]$	concentration en acétone dans l'état triplet ($n_o \longrightarrow \pi^*$) (mole.l.
$\overset{\circ}{A}$	angstrom
$[A_m]$	concentration en amide (mole.l.$^{-1}$)
A_1	k_3'/k_3
A_2	k_1/k_2
A_3	k_4/k_5
A_4	$\frac{1}{k_3}\sqrt{\frac{k_7}{I_a}}$ (mn)
A_5	$\frac{1}{I_a}$ (mole.$^{-1}$ l. mn)
$[D]$	concentration en oléfine (mole.l^{-1})
eV	électron volt
$[F]$	concentration en formamide (mole.l^{-1}.)
I	flux de photons à une distance r de la source (E. cm.$^{-2}$. mn.$^{-1}$)
I_a	intensité lumineuse absorbée par unité de volume et de temps (E.l^{-1} mn^{-1})
k	constante de vitesse
K	constante globale
L	longueur de la source (cm)
M	mole
nm	nanomètre
$[ox]$	concentration en éthane-diamide (mole.l.$^{-1}$)
$[P_{ox}]$ t	éthane-diamide produit à l'instant t (mole)

$R_i^{\bullet}$	radical $RCH_2^{\bullet}CH\ CH_2\ CO\ NH_2$
r	distance radiale à l'axe de la source (cm)
r_o	rayon du porte-lampe (cm)
r_1	rayon du réacteur (cm)
t	durée d'irradiation (mn)
$[Tél]$	concentration en télomère (mole l^{-1})
U.a.	unités arbitraires
dv	élément de volume
v_{ox}	vitesse locale de formation de l'éthane-diamide (mole.$l.^{-1}$ $mn.^{-1}$)
V	volume du réacteur (l)
W_λ	puissance lumineuse utile de la source à la longueur d'onde λ (E. $mn.^{-1}$)

ALPHABET GREC

ε_λ	coefficient d'extinction molaire (mole.$^{-1}$ l. $cm.^{-1}$)
λ	longueur d'onde
μ	coefficient d'absorption (cm^{-1})
φ_r	rendement quantique de photoréduction de l'acétone par le formamide
Φ_{ox}	rendement quantique global en éthane-diamide
ψ	facteur dimensionnel

$$\chi \qquad k_3\ [D]\ \frac{k_4\ [F]}{k_4\ [F] + k_5\ [D]}$$

A N N E X E S

A N N E X E S

ANNEXE I

Pages

1. Techniques photochimiques..... 186
2. Techniques analytiques..... 206
3. Constantes physiques des matières premières utilisées..... 212
4. Photoréduction de l'acétone par le formamide : analyse des produits de réaction..... 215
5. Séparation et identification des produits de la réaction d'amidation..... 217

ANNEXE II

1. Résultats préliminaires. Amidation photochimique d' α -oléfines linéaires et d'oléfines cycliques. Amidation du tétradécène-1 par photolyse du formamide..... 226
2. Essais de solvant..... 235
3. Influence de l'oxygène sur la réaction d'amidation..... 237
4. Consommation de l'acétone au cours de la réaction d'amidation..... 239

ANNEXE III

1. Représentation analytique du spectre d'émission d'une source RPR 3000 Å et du spectre d'absorption de l'acétone..... 242
2. Influence de l'effet de diffusion sur les hypothèses cinétiques..... 244
3. Influence de la concentration en initiateur photochimique sur les vitesses de la forme $k\ I_a^n$..... 247

ANNEXE IV

1. Production d'éthane-diamide recalculée à partir des coefficients cinétiques α et k_1/k_2..... 254
2. Etude expérimentale de la réaction de photoamidation. Résultats..... 257
3. Vérification expérimentale du modèle cinétique. Résultats..... 260
4. Exploitation mathématique du modèle cinétique. Oléfine consommée en fonction du temps..... 266
5. Exploitation mathématique du modèle cinétique. Influence des paramètres. Résultats..... 274

A N N E X E I

1. Techniques photochimiques

2. Techniques analytiques .

3. Constantes physiques des matières premières utilisées.

4. Photoréduction de l'acétone par le formamide : analyse des produits de réaction.

5. Séparation et identification des produits de la réaction d'amidation.

A.I.1 - TECHNIQUES PHOTOCHIMIQUES

Nous décrivons dans cette annexe les réacteurs photochimiques et les sources lumineuses utilisées au cours de ce travail. Nous présentons également les méthodes actinométriques et photométriques qui ont servi à connaître le spectre des sources et à déterminer le nombre de photons émis.

A - REACTEURS

On peut classer les réacteurs photochimiques en deux grandes catégories selon que la ou les sources lumineuses sont externes ou internes par rapport aux réactifs.

1 - Réacteurs photochimiques à sources externes

Nous avons utilisé un réacteur de type RAYONET (Southern U.V. Company). Un tube de quartz (diamètre 43 mm), contenant les réactifs est placé à l'intérieur du réacteur photochimique Rayonet équipé de 16 lampes R.P.R. (Voir plus loin), disposées en couronne (voir la figure 32). Le système est thermostaté à l'aide d'un serpentin plongeant dans le tube de quartz. L'agitation à l'intérieur du tube est assurée par un agitateur magnétique et par un léger barbottage à l'azote qui sert en outre à éliminer l'oxygène des réactifs. De l'air sec ou de l'azote peuvent être envoyés sur le tube de quartz de façon à éviter les condensations d'eau sur la paroi extérieure lorsqu'on thermostate à basse température.

Ce dispositif est commode pour des études qualitatives ; mais des mesures actionométriques ont montré que l'on n'utilise qu'un faible pourcentage des photons émis par les lampes (environ 10 %).

2 - Réacteurs photochimiques à lampe plongeante

Ce type de réacteur par contre permet une récupération optimale des photons. Une double enveloppe extérieure en pyrex permet le passage d'un fluide grâce auquel on obtient une bonne régulation thermique du milieu réactionnel.

Un verre fritté situé à la base du réacteur est utilisé pour introduire de l'azote afin d'agiter le milieu et d'opérer l'irradiation sous atmosphère inerte.

Ces réacteurs se différencient par le porte-lampe qui peut être thermostaté ou non selon la source utilisée. On s'est servi au cours de l'étude des trois réacteurs suivants :

a - On a dessiné ce réacteur sur la figure 33. Son volume utile est de 100 ml et l'épaisseur de réactifs irradiés de 0,455 cm. Le porte-lampe est un simple tube de quartz. A la place du thermomètre on peut installer une seringue de prélèvement à longue aiguille.

b - Afin de compléter l'étude de l'effet de la concentration en acétone, et de l'épaisseur des réactifs, on a utilisé un réacteur analogue au précédent mais d'un volume de 800 ml pour une épaisseur de réactifs de 2,3 cm (voir figure 34).

c - On dispose d'un réacteur pouvant être équipé d'une lampe à moyenne pression de mercure. Afin d'éliminer l'excès de calories apportées par ce type de source , il est muni d'un porte-lampe cylindrique à double paroi de quartz dans laquelle circule un fluide servant de régulateur thermique et de filtre éventuellement. Un racleur en téflon en forme de couronne cylindrique, pouvant monter ou descendre mécaniquement le long de la paroi externe du porte-lampe, empêche les adhérences de se former. (Voir figure 35).

Le volume utile est de 200 ml.

La pompe assurant la circulation du fluide réfrigérant le porte-lampe est asservie à un thermomètre à contact plongeant dans la solution irradiée.

B - SOURCES LUMINEUSES

On a employé exclusivement des lampes à vapeur de mercure de deux types :

- basse pression
- moyenne pression

1 - Lampes à basse pression de mercure

Ce sont des lampes qui servent ordinairement à équiper le photoréacteur RAYONET. Elles sont de trois types :

. RPR 2537 Å
. RPR 3000 Å
. RPR 3500 Å

Leur puissance électrique est d'environ 15 watts et leur température de fonctionnement de 35 à 40°C.

a - Lampe RPR 2537 Å

Ce type de lampe n'émet pratiquement que la raie de résonance du mercure, ainsi que le montre son spectre, figure 36. Le flux émis par ces lampes est variable en fonction de la température du milieu dans lequel elles sont plongées. Ainsi à 40°C, une lampe RPR 2537 Å émet $3,2.10^{18}$ photons par seconde ($5,31.10^{-6}$ E.s^{-1}) contre $1,068.10^{18}$ ($1,775.10^{-6}$ E.s^{-1}) à 10°C.

b - Lampe RPR 3000 Å

C'est aussi une lampe à basse pression de mercure enduite intérieurement d'une substance qui réémet par fluorescence selon une assez large

bande passante, centrée sur 300 nm. On trouve cependant 25 % de l'énergie lumineuse à 253,7 nm. La répartition spectrale de cette source est représentée sur la figure 36. On a donné dans le tableau 13 le pourcentage d'énergie émise entre 253,7 nm et 350 nm, tous les 2,5 nm (colonne 2), le nombre de photons par seconde (colonne 3 et 4) et le coefficient d'extinction molaire de l'acétone.

TABLEAU 13

Répartition spectrale de la source RPR 3000 Å

Longueur d'onde (nm)	Pourcentage d'énergie émise	Nombre de photons émis		Coefficient d'extinction molaire de l'acétone (M^{-1} 1. cm^{-1})
		Quantas par seconde	Einstein par minute	
253,7	25	$412,10^{15}$	$41,05.10^{-6}$	11,2
270,0	0,3	5,2 "	0,52 "	16,2
272,5	0,45	7,9 "	0,79 "	16,2
275,0	0,60	10,7 "	1,07 "	16,05
277,5	0,80	14,4 "	1,43 "	15,8
280,0	1,15	21,0 "	2,09 "	15,4
282,5	1,75	32,1 "	3,20 "	14,8
285,0	2,5	46,3 "	4,61 "	14,0
287,5	3,2	59,8 "	5,96 "	13,0
290,0	3,7	69,7 "	6,94 "	11,5
292,5	4,45	84,6 "	8,43 "	10,3
295,0	5,70	109 "	10,86 "	9,5
297,5	5,30	102 "	10,16 "	8,0
300,0	5,45	106 "	10,56 "	6,5
302,5	4,95	97 "	9,66 "	5,3
305,0	4,70	93 "	9,27 "	4,5
307,5	4,45	89 "	8,87 "	3,7
310,0	4,75	95 "	9,46 "	2,8
312,5	4,20	85 "	8,47 "	2,1
315,0	2,80	57 "	5,68 "	1,5
317,5	2,35	48 "	4,78 "	1,15
320,0	1,95	40 "	3,99 "	0,90
322,5	1,75	36 "	3,59 "	0,70
325,0	1,45	30 "	2,99 "	0,50
327,5	1,20	25 "	2,49 "	0,4
330,0	1,05	22 "	2,19 "	0,3
332,5	0,90	19 "	1,89 "	0,28
335,0	0,75	16 "	1,59 "	0,25
337,5	0,70	15 "	1,49 "	0,2
340,0	0,65	14 "	1,39 "	0,1
342,5	0,45	10 "	1,00 "	0,05
345,0	0,35	7,8 "	0,78 "	0
347,5	0,3	6,7 "	0,67 "	0
350,0	0,2	4,5 "	0,45 "	0

Les coefficients d'extinction molaires de l'acétone ont été mesurés par un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A.

c - Lampe RPR 3500 Å

Cette lampe est construite selon un principe identique à celui de la lampe R.P.R. 3000. Elle n'émet cependant pas la bande 2537 Å ; la figure 36 montre sa répartition spectrale. Ces lampes émettent globalement environ $1,5.10^{18}$ photons par seconde.

2 - Lampes à moyenne pression de mercure

Ces sources, fonctionnant sous une pression de vapeur de mercure d'environ un kilo par cm^2 présentent une forte émission dans l'ultra-violet et le visible. Au cours de ce travail nous avons utilisé deux lampes à mercure moyenne pression :

- lampe HANOVIA type L679 A de puissance électrique 450 watts et de puissance totale lumineuse émise 175,8 watts (longueur de la lampe : 11 cm).

- lampe PHILIPS type HOK 1 à gaine de quartz de 1200 watts de puissance électrique et de 307,2 watts de puissance totale lumineuse (longueur de la lampe : 40 cm).

Les répartitions spectrales de ces deux lampes sont données dans les tableaux 14 et 15. La photométrie est présentée au paragraphe suivant.

On observe un spectre de raies, avec un fond continu faible.

TABLEAU 14

Spectre de la lampe HANOVIA L 679 A(*)

Longueurs d'onde (Å)	Nb de Watts émis à chaque longueur d'onde	Nb de photons émis à chaque longueur d'onde
1	2	3
5780	20	582.10^{17}
5461	24,5	674 "
4358	20,2	442 "
4045	11	224 "
3660	25,6	473 "
3341	2,4	40,3 "
3130	13,2	207 "
3025	7,2	110 "
2967	4,3	64 "
2894	1,6	23,4 "
2804	2,4	33,8 "
2753	0,7	9,8 "
2700	1	13,6 "
2652	4	53 "
2571	1,5	19,3 "
2537	5,8	74,4 "
2482	2,3	28,8 "
2400	1,9	23 "
2380	2,3	27,5 "
2360	2,3	27,4 "
2320	1,5	17,5 "
2224	3,7	41,4 "

(*) Répartition spectrale fournie par le constructeur.

TABLEAU 15
Spectre de la lampe Philips HOK 1

Longueur d'onde (Å)	Pourcentage (%)	Puissance rayonnée à chaque longueur d'onde (watts)	Nombre de photons émis par seconde
2490	2,08	6,4	8,0 .10^{18}
2537	5,58	17,1	21,90 "
2640	4,41	13,5	17,90 "
2700	1,17	3,6	4,90 "
2750	0,83	2,5	3,45 "
2810	2,27	6,9	9,79 "
2880	1,15	3,5	5,07 "
2967	3,13	9,6	14,30 "
3022	4,98	15,3	23,26 "
3132	9,97	30,6	48,35 "
3341	1,44	4,4	7,39 "
3650	17,86	54,9	100,47 "
4047/78	6,96	21,4	43,44 "
4358	11,13	34,2	74,56 "
5460	12,49	38,4	105,60 "
5770	14,52	44,6	129,34 "

C - TECHNIQUES PHOTOMETRIQUES

1 - Mesures actinométriques

Ces mesures ne sont valables en toute rigueur que pour les lumières monochromatiques. On a utilisé la méthode actinométrique de PARKER (85).

- Principe : sous l'effet du rayonnement, les ions ferriques d'une solution de ferrioxalate de potassium $Fe(C_2O_4)_3K_3$ sont transformés en ions ferreux proportionnellement à l'intensité lumineuse reçue :

$$Fe^{+++} + e^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{++}$$

Les ions ferreux donnent un complexe coloré avec l'orthophénanthroline (à 1 % dans de l'acétate de sodium dissous dans l'acide sulfurique H_2SO_4 à 1,08 N). Par colorimétrie, on mesure la densité optique à 5100 Å de ce complexe. Connaissant le rendement quantique de la transformation du fer ferrique en fer ferreux, on déduit le nombre de photons absorbés par le réacteur.

- Mode opératoire : Exemple : on irradie pendant 30 secondes à 2537 Å 400 ml d'une solution de ferrioxalate de potassium à 43,7 g/litre dans H_2SO_4 à 0,1 N. Le dosage colorimétrique par l'orthophénanthroline des ions ferreux donne une densité optique de 0,34. En rapportant cette valeur sur la courbe d'étalonnage de la densité optique en fonction de moles Fe^{++} on trouve $3,57.10^{-4}$ moles de Fe^{++}. Connaissant le rendement quantique de la réaction (1,25 à 2537 Å) on calculera le nombre de photons N absorbés donné par la formule :

$$N = \frac{(Fe^{++}).\mathcal{N} \cdot v}{\varphi \cdot t \cdot 1000}$$

$\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro
V = volume irradié (cm^3)
t = temps d'irradiation (en seconde)
φ = rendement quantique (= 1,25 à 2537 nm)

$$N = \frac{3,57 \times 10^{-4} \times 6,02 \times 10^{23} \times 400}{1,25 \times 30 \times 1000}$$

$$N = 22,92 \times 10^{17} \text{ photons/sec. à } 2537 \text{ Å.}$$

a - Actinométrie des lampes RPR

On a adopté pour le rendement quantique φ de la transformation $Fe^{+++} \longrightarrow Fe^{++}$ s'effectuant en lumière polychromatique des lampes RPR 2537 Å, la valeur 1,25 que PARKER a obtenu en travaillant en lumière monochromatique λ = 253,7 nm.
Toutefois, étant donné la prédominance de cette dernière raie dans l'émission globale des lampes RPR 2537 Å utilisées et la variation relativement faible des rendements quantiques à différentes longueurs d'onde, l'approximation paraît justifiée.

Par contre, pour les lampes RPR 3000 Å et 3500 Å, nous avons été obligés de prendre un rendement quantique de photoréduction moyen d'après les mesures effectuées par PARKER. Les valeurs prises ont été de :

- 1,24 pour la lampe RPR 3 000 Å
- 1,22 pour la lampe RPR 3 500 Å

b - Actinométrie de la source HANOVIA 450 w filtrée par le formamide

Connaissant la répartition spectrale de la lampe (ou l'énergie relative émise à chaque longueur d'onde), on s'est proposé, par une actinométrie au

ferrioxalate de potassium, d'évaluer les pertes dues au dispositif expérimental (réflexions, réfractions et absorption par le quartz de la lampe et du porte-lampe).

D'après l'émission spectrale donnée par le constructeur (tableau 14), la lampe nue, filtrée par le formamide, fournit $27,72.10^{19}$ photons par seconde (tableau 3, colonnes 2, 3 et 4) qui induisent la formation de $18,05.10^{19}$ ions Fe^{2+} par seconde. (Tableau 16 colonnes 5 à 8).

La mesure actinométrique montre que l'on forme en fait $9,15.10^{19}$ ions Fe^{2+} par seconde. Si l'on suppose que le pourcentage de photons perdus à chaque longueur d'onde est le même (ce qui est vérifié dans le cas d'absorptions et réflexions au niveau des irrégularités des gaines de quartz et des dioptres entre 250 et 500nm),on voit que l'on perd sensiblement 50 % des photons.

La colonne 9 du tableau 16 donne le nombre de photons effectivement émis à chaque longueur d'onde par le système lampe, porte-lampe et filtre.

TABLEAU 16

Actinométrie de la source HANOVIA 450 W.

ongueur d'onde (Å)	% absorbé par filtre $HCONH_2$	Nombre de photons absorbés	Nombre de photons disponibles	% de photons absorbés par 0,15 M de ferrioxalate de K	Nombre de photons absorbés par ferrioxalate	$\Phi_{Fe^{2+}}$	Nombre de Fe^{2+} produits par seconde	Puissance utile de la lampe (photons par seconde)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5780	4	24.10^{17}	558.10^{17}	8	44.10^{17}	0,013	$0,5.10^{17}$	279.10^{17}
5461	4	28. "	646 "	3,5	22,5 "	0,15	3,4 "	323 "
4358	4	18 "	424 "	100	424 "	1,01	428 "	212 "
4045	4	9 "	215 "	"	215 "	1,14	235 "	107,5 "
3660	5	24 "	449 "	"	449 "	1,15	543 "	224,5 "
3341	6	2,4 "	38 "	"	38 "	1,23	47 "	19 "
3130	7,5	16 "	190 "	"	190 "	1,24	236 "	95 "
3025	9	10 "	100 "	"	100 "	1,24	124 "	50 "
2967	11	7 "	57 "	"	57 "	1,24	71 "	28,5 "
2894	13	3 "	20 "	"	20 "	1,24	25 "	10 "
2804	15	5 "	29 "	"	29 "	1,24	36 "	14,5 "
2753	15,5	1,5 "	8 "	"	8 "	1,24	10 "	4 "
2700	22	3 "	10 "	"	10 "	1,24	12 "	5 "
2652	47	25	28 "	"	28 "	1,24	35 "	14 "
2571	100	tous	0					
2537	"	"	"					
2482	"	"	"					
2400	"	"	"					
2380	"	"	"					
2360	"	"	"					
2320	"	"	"					
2224	"	"	"					
		Total	2772.10^{17}			Total...	1805.10^{17}	

2 - Mesures photométriques

Pour connaître l'intensité émise aux différentes longueurs d'onde par la lampe PHILIPS HOK 1, i l a été nécessaire d'effectuer des mesures au monochromateur et à la thermopile afin d'obtenir deux informations : la répartition spectrale de la lampe et la puissance rayonnée. (79).

On détermine la répartition spectrale relative de la puissance rayonnée en utilisant un monochromateur-photomultiplicateur préalablement étalonné au moyen d'une lampe dont on connaît la répartition spectrale énergétique (EPPLEY 1092 ou OSRAM 711). On a alors le pourcentage de puissance à chaque longueur d'onde.

Une thermopile est utilisée pour mesurer la puissance rayonnée totale. L'émission de la lampe est de révolution. La puissance émise sous l'angle θ à la distance R est :

$$2\pi R^2 W_\theta \sin\theta \, d\theta$$

où W_θ est l'intensité du signal de la thermopile. L'énergie totale vaut donc :

$$W_m = 2\pi R^2 \int_0^{\pi} W_\theta \sin\theta \, d\theta$$

Connaissant la répartition spectrale de la lampe et la valeur de la puissance totale mesurée, on calcule le nombre de photons émis à chaque longueur d'onde.

C - MODIFICATION DE LA PUISSANCE DES LAMPES RPR

Afin d'étudier l'influence de la puissance de la source on a été amené à utiliser un dispositif spécial d'alimentation des lampes.

Le montage électrique représenté sur la figure 37 permet de faire varier la puissance lumineuse de la lampe en modifiant l'intensité électrique qui la traverse. On obtient ainsi une variation de puissance, sans modification du spectre d'émission. Nous avons représenté sur la figure, la variation de l'intensité lumineuse de la lampe en einstein/minute, mesurée par actinométrie au ferrioxalate de potassium en fonction du courant imposé.

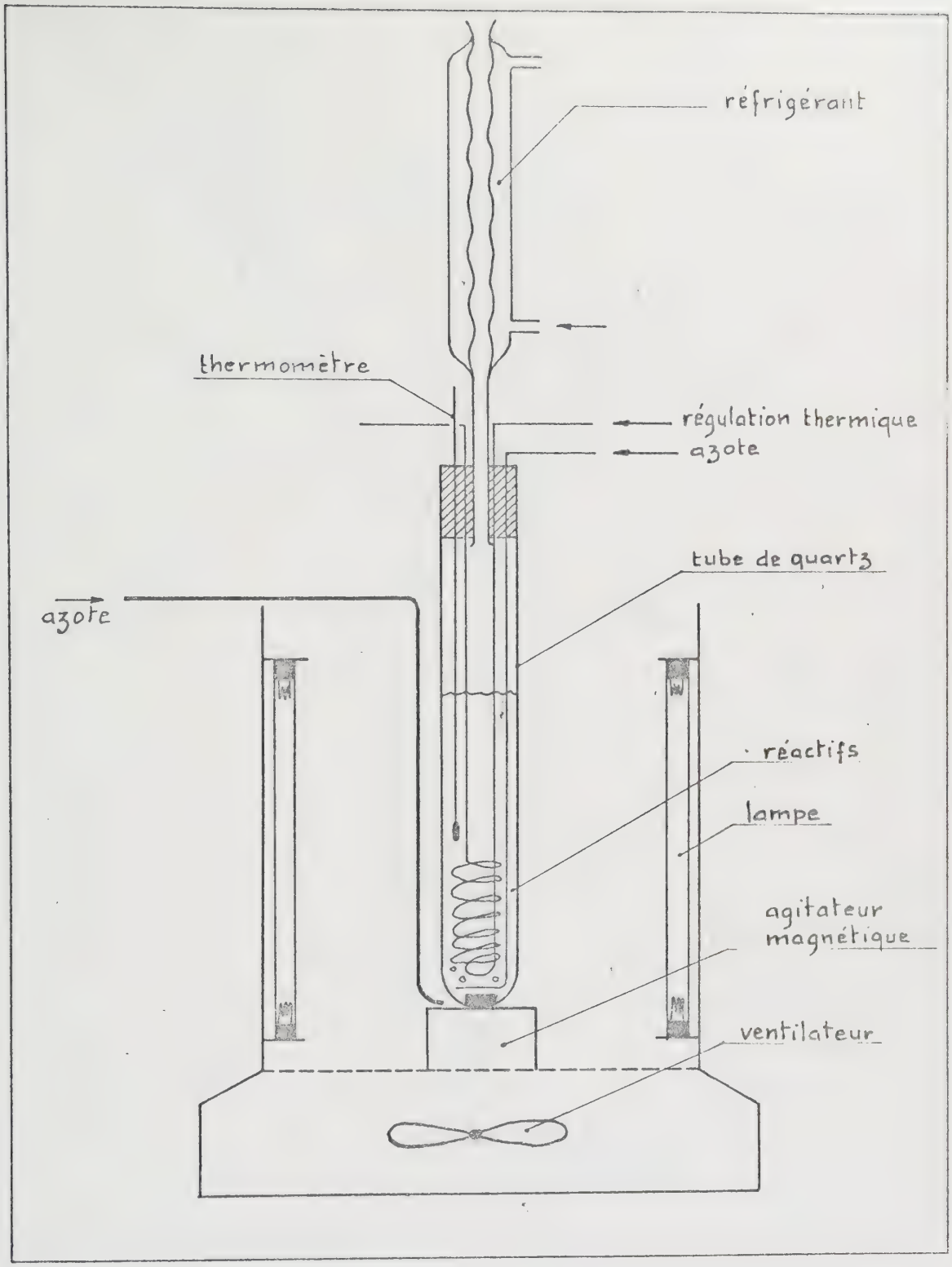


Figure 32 . Réacteur photochimique RAYONET .

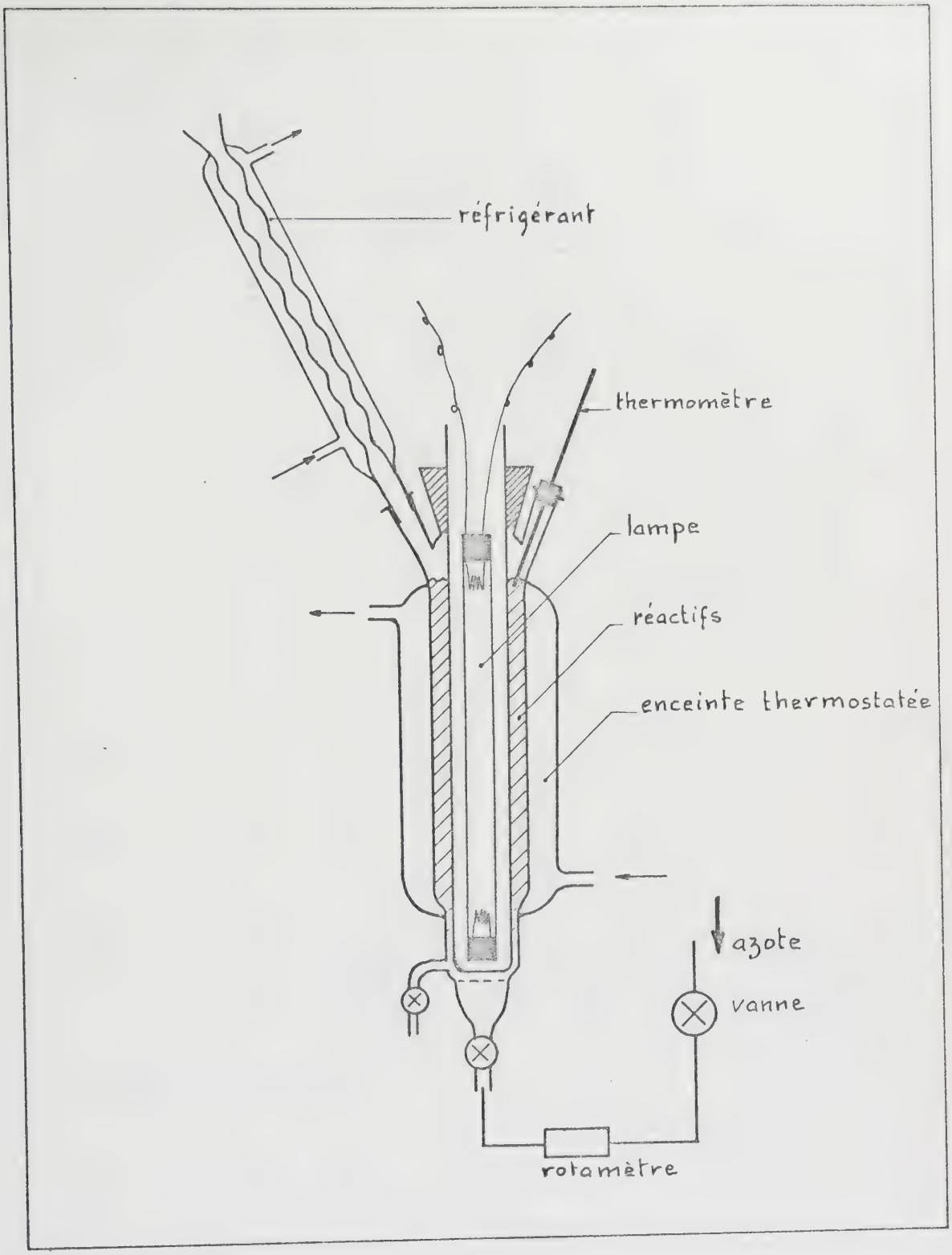


Figure 33. Réacteur photochimique.

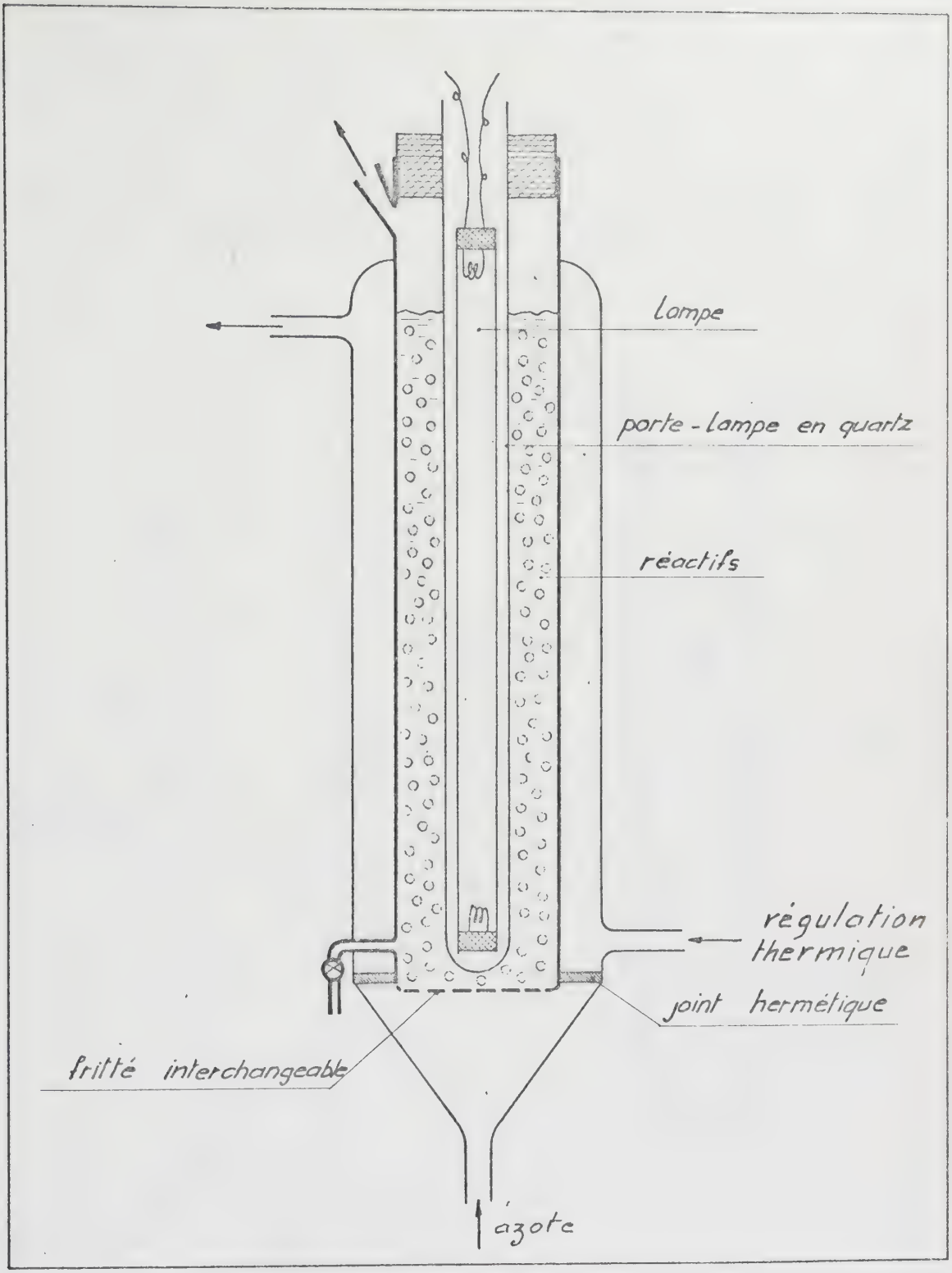


Figure 34. Réacteur photochimique.

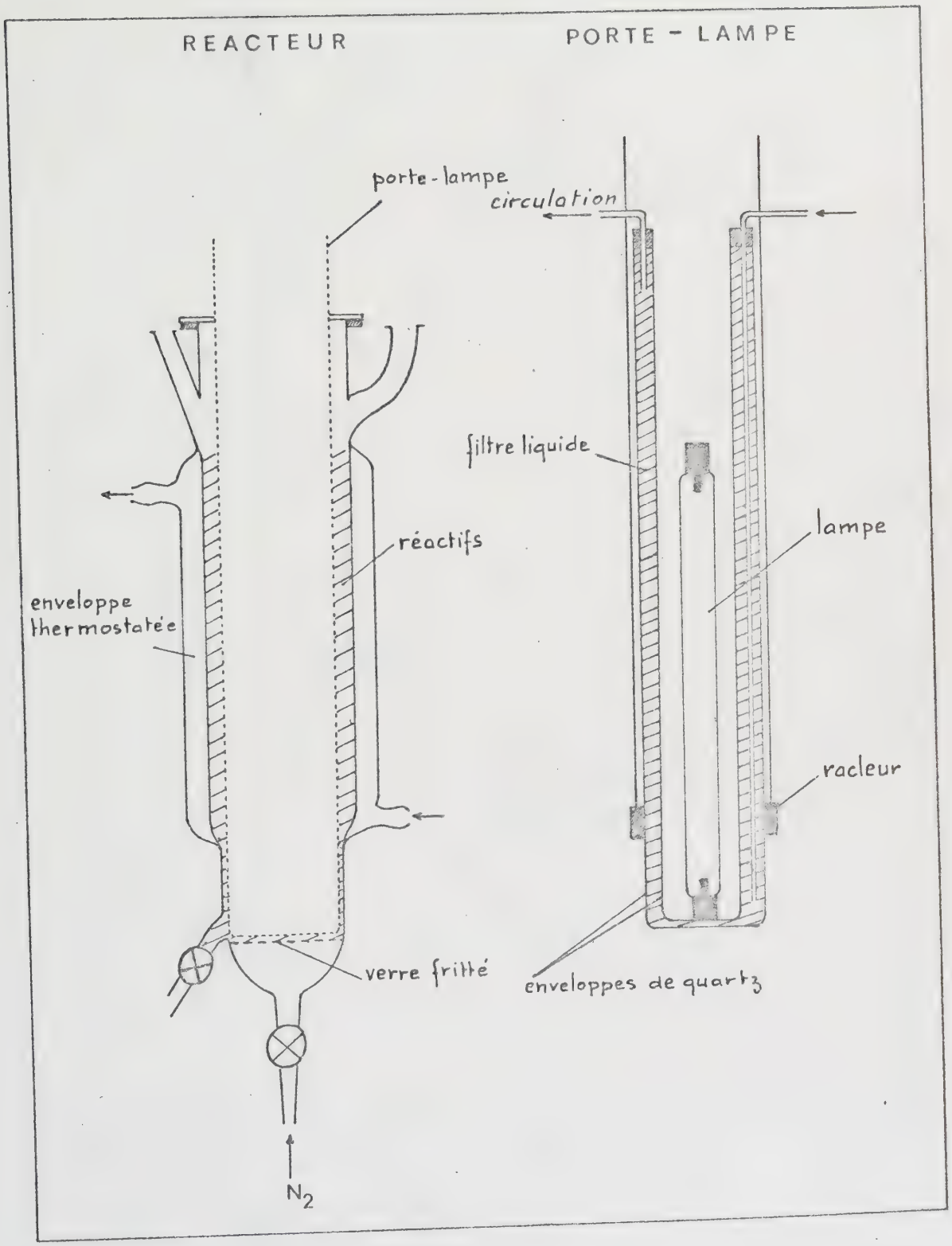


Figure 35. Réacteur photochimique.

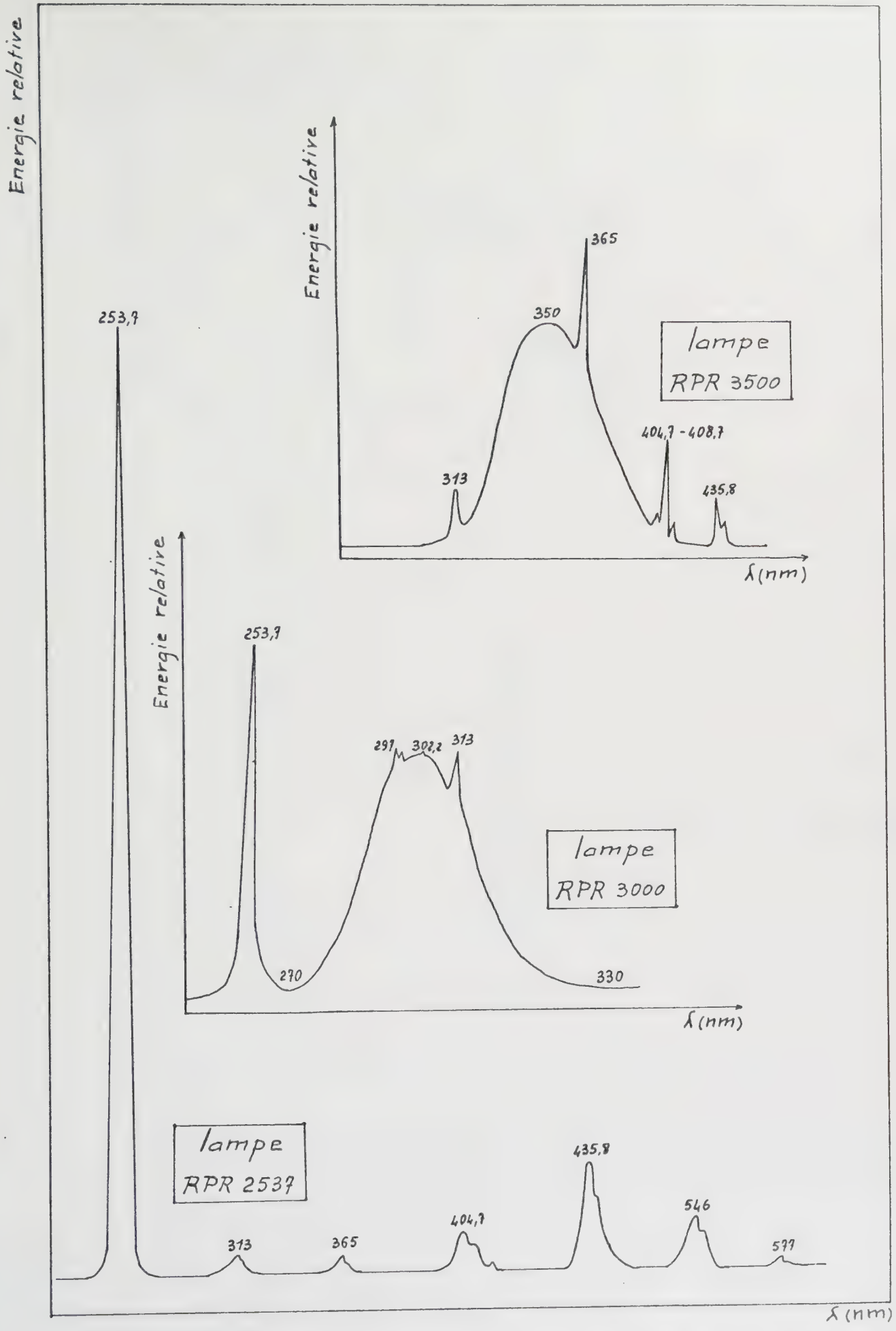


Figure 36. Spectres d'émission des différents types de lampe RAYONET.

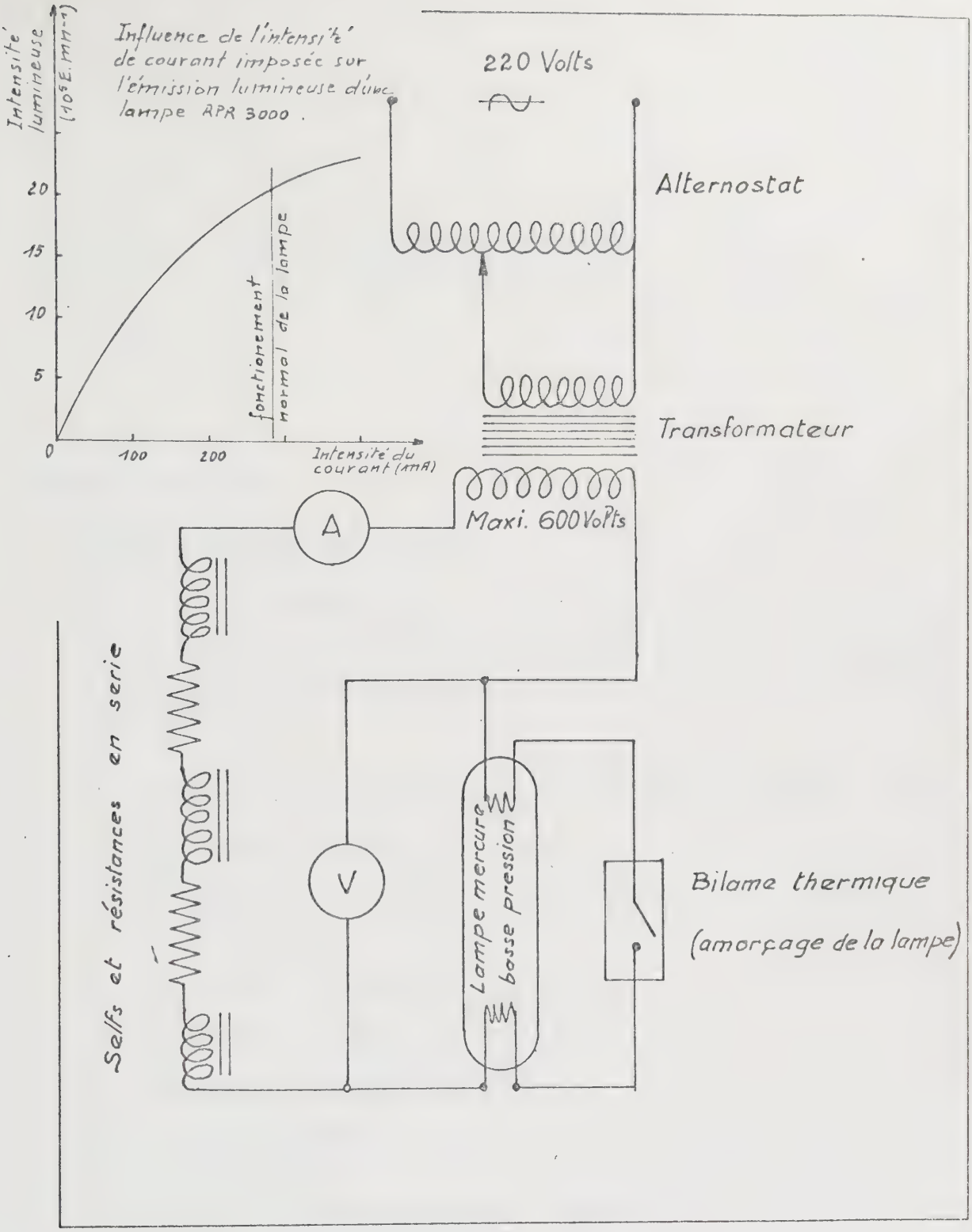


Figure 37. Montage permettant de modifier l'intensité lumineuse émise par les lampes à mercure basse pression.

A.I.2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES

A - ANALYSE QUALITATIVE

1 - Chromatographie en phase gazeuse

Les produits synthétisés dans le réacteur photochimique sont analysés qualitativement au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse HP 5750 avec les conditions expérimentales suivantes valables pour les produits en C8 et au-dessus :

- colonne à 5 % de silicone sur chromosorbe P = Longueur : 60 cm,
- gaz vecteur : Hélium à 50 ml/mn,
- température de programmation de la colonne : 100 à 380°C à 30 ou 40°/mn,
- température d'injection : 320°C,
- température de détection : 320°C,
- détecteur : ionisation de flamme,
- volume introduit : 3 μ l.

On peut voir un chromatogramme sur la figure 38.

2 - Spectrographie infra-rouge

Les produits obtenus ont été identifiés par analyse infra-rouge après avoir été isolés et purifiés. Le spectrographe I.R. utilisé est un PERKIN-ELMER 225 à réseau.

B - ANALYSE QUANTITATIVE

1 - Chromatographie en phase gazeuse

Avant chaque série de mesures, on trace les courbes d'étalonnage de réponse du détecteur en fonction de la concentration des produits à doser : oléfine, amide, carbinol, cétone et télomère. On mesure l'aire des pics fournis par l'enregistreur du chromatographe, aire proportionnelle à la concentration du produit étudié. On vérifie fréquemment au cours des mesures la réponse du détecteur.

- Précision - Les résultats sont reproductibles à 4 ou 5 % relatif.

2 - Dosage de l'amide par pesée directe après séparation du milieu réactionnel.

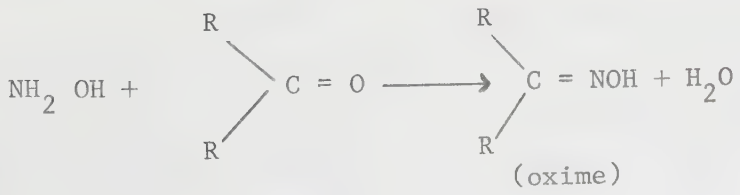
Les amides se prêtent bien à cette technique simple du fait de leur haute cristallinité et de leur solubilité faible dans la plupart des solvants organiques. Le mode opératoire est décrit dans l'annexe A.I.5.

3 - Dosage de l'alkylméthylcétone et de ses télomères

Après distillation de l'acétone du milieu réactionnel, on dose la ou les cétones formées par la méthode de l'hydroxylamine, selon la réaction :

$$(NH_3\ OH)^+\ Cl^- + B \longrightarrow BH^+\ Cl^- + NH_2\ OH$$

B est une base organique : tributylamine ou diméthyl amino éthanol.



On dose l'hydroxylamine n'ayant pas réagi par l'acide perchlorique.

Le dosage peut être effectué potentiométriquement ou en présence de jaune martius.

- Précision - 2 % relatif.

4 - Dosage de l'acétone

Nous avons dosé l'acétone chromatographiquement et par polarographie. Par chromatographie l'acétone doit être séparée du tertio-butanol et d'autres produits légers susceptibles de se former (isopropanol).

a - Dosage chromatographique

Le chromatographe utilisé est un H.P. 5750, dans les conditions suivantes :

- colonne 10 % silicone Rubber sur chromosorbe P (60/80 W) longueur: deux mètres,
- gaz vecteur hélium 50 ml/mn,
- température de la colonne : 45°C,
- injection : 45°C ,
- détection : 220°C,
- détecteur : ionisation de flamme,
- volume introduit 3 μ 1.

b - Dosage polarographique de l'acétone

On dose en fait la cétimine obtenue par action de la butylamine sur l'acétone (81,82). L'alkylméthyl-cétone et le formamide n'interfèrent pas dans le dosage. Les mesures ont été effectuées sur un appareil METROHM Polarecord E 261, dans les conditions suivantes :

- potentiel de départ : - 1,5 v
- échelle : - 0,5 v

- sensibilité : 1.10^{-7} A/mm pour les concentrations en acétone comprises entre 3.10^{-3} et 15.10^{-3} $M.l^{-1}$

  2.10^{-8} A/mm entre $0,7.10^{-3}$ et $3,5.10^{-3}$ Ml^{-1}

- électrolyte de support : 10 ml de solution NH_4Cl à 2 $M.l^{-1}$ et 10 ml de solution de $C_4 H_9 NH_2$ à 3,4 $M.l^{-1}$

On dégaze l'électrolyte de support durant 5 minutes et l'échantillon durant une minute.

REMARQUE :

. *Durant toute l'irradiation le mélange réactionnel est agité par barbottage. Il se produit une légère perte d'acétone par entrainement. Nous avons donc chiffré cette perte en fonction du temps de passage de l'azote. On a pu remarquer que l'acétone était entraînée proportionnellement à la concentration dans le milieu réactionnel ; ceci nous permet d'obtenir un coefficient d'entrainement.*

- (acétone entrainée) $K_e \cdot C_i$,

- (acétone entrainée) en moles par minute.

(C_i) concentration initiale d'acétone dans le milieu réactionnel ($M.l^{-1}$)

Dans les réacteurs utilisés à lampe plongeante, on a les conditions expérimentales suivantes :

- débit d'azote	:	60 ml/mn
- fritté de porosité	:	2
- diamètre du verre fritté	:	24 mm
- température du milieu réactionnel	:	40°C $\pm$ 1°C
- température du réfrigérant destiné à retenir les produits volatils	:	18°C
- température de l'azote introduit	:	20°C

Ceci nous donne expérimentalement le coefficient d'entraînement dans ces conditions :

$$K_e = 8,3.10^{-4} \text{ l. min.}^{-1}$$

5 - Dosage de l'oxamide

L'irradiation terminée, on soutire le mélange irradié et le réacteur est ensuite rincé deux fois avec des volumes toujours identiques d'éthanol afin de récupérer tout l'oxamide. Le mélange, ainsi obtenu est refroidi à 15° C pendant 30 minutes, puis filtré sur fritté n° 4 où l'on recueille l'oxamide.

A la masse m d'oxamide ainsi récupérée, il faut ajouter les masses m_1 et m_2 perdues par solubilité dans l'éthanol de rinçage et le formamide.

Des essais systématiques ont montré que l'on perdait 5 mg d'oxamide par solubilité dans le volume d'éthanol utilisé pour le rinçage (400 ml) et que 10 cm^3 de formamide dissolvaient 7 mg d'oxamide.

Tous les tests de solubilité ont été conduits à 15° C.

La masse d'oxamide formée au cours de l'irradiation considérée a donc pour valeur $m + m_1 + m_2$.

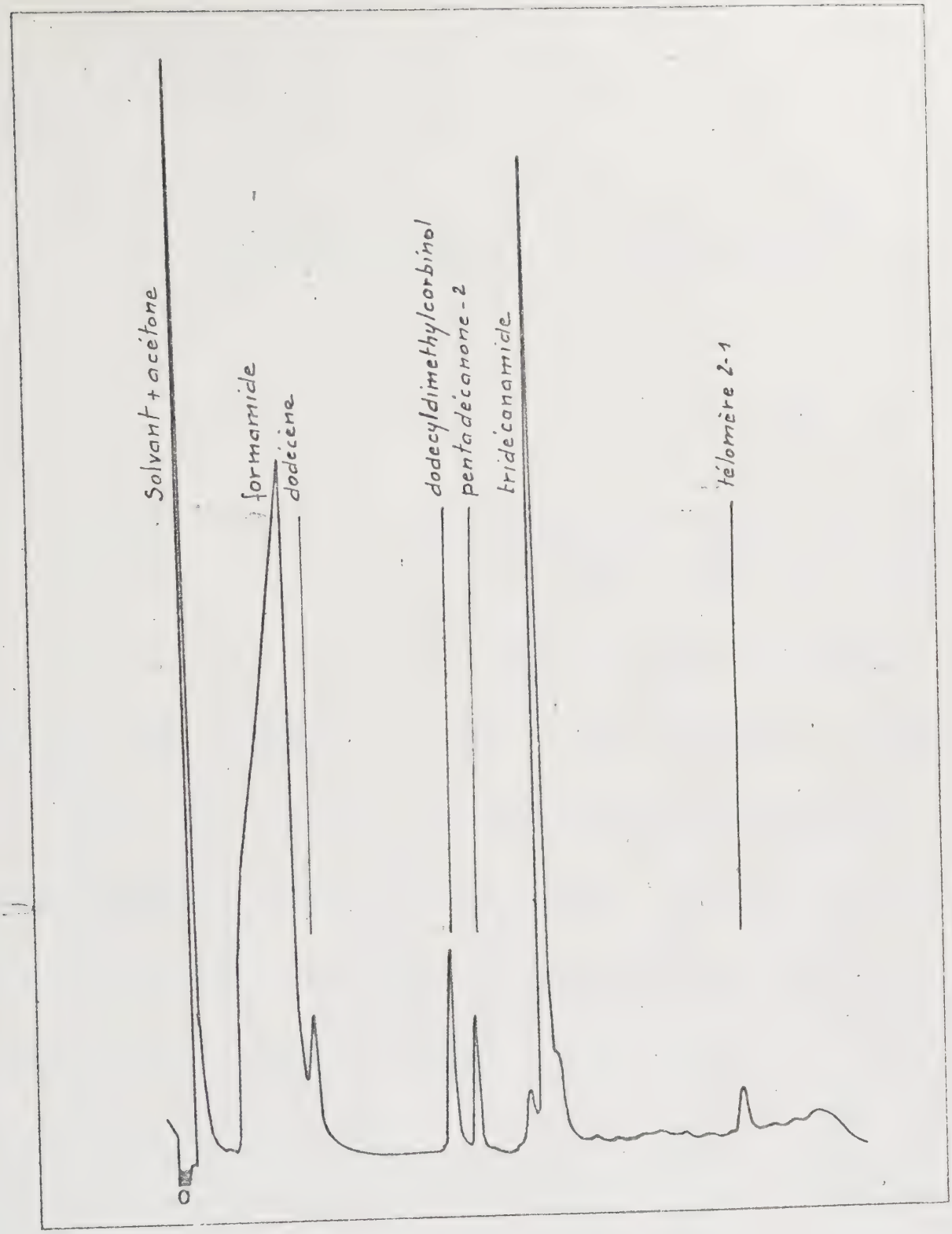


Figure 38. Chromatogramme d'une solution irradiée.

A.I.3 - CONSTANTES PHYSIQUES DES MATIERES PREMIERES UTILISEES

Produit	Origine	Forme	Densité d_4^{20}	Point de fusion	Point d'ébullition	Indice de réfraction n_D^{20}
Formamide	FLUKA	Liquide	1,134	2,55	$105 - 6^{11}$	1,4453
Dodécène	SCHUCHARDT	Liquide	0,7584	- 35,2	$213,4^{760}$	1,4300
Acétone	PROLABO	Liquide	0,7908	- 95,35	56,2	1,3588
Tertio-butanol	FLUKA	Liquide	0,7856	25,5	82,2	1,3838

CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACETONE

Moment dipôlaire	μ = 2,9 Debye
Energie de la liaison C = O	160 Kcal. mole^{-1}
Potentiel d'ionisation	9,68 à 9,69 eV (valeurs obtenues par photoionisation) 9,89 à 9,92 eV (valeurs obtenues par impact électronique).
Constantes caractéristiques de l'état (π o, π^*) de l'acétone gazeuse excitée par une lumière de 3130 Å à 48°C (86) :	
Rendement quantique de la transition intersystème S ⟶ T	$\sim$ 1
Rendement quantique de dissociation à partir de l'état triplet	0,15
- énergie apparente de dissociation	6,4 Kcal/mole
- constante de vitesse à 48°C	1,25.10^6 s^{-1}
Rendement quantique de dissociation à partir de l'état singulet	négligeable à 48°C
Rendement quantique de désactivation non radiative depuis l'état triplet	0,85
- constante de vitesse à 48°C	1,25.10^5 s^{-1}
Rendement quantique de conversion interne depuis l'état singulet excité	0,0
Rendement quantique de fluorescence	2.10^{-3}
- constante de vitesse à 48°C	3,4.10^5 s^{-1}

Rendement quantique de phosphorescence	2.10^{-2}
- constante de vitesse à 48°C	$5.10^{3}\ \lambda^{-1}$
Transfert de l'énergie de l'état triplet au cis-butène -2 =	
- constante de vitesse à 48°C	2.10^{7} à 2.10^{9} 1. $mole^{-1}\ \lambda^{-1}$
Energie de l'état triplet (niveau vibrationnel nul) (17)	80 Kcal/mole
Longueur d'onde d'absorption triplet-triplet de l'acétone (en solution dans la paraffine) (87)	3240 Å

A.I.4 - PHOTOREDUCTION DE L'ACETONE PAR LE FORMAMIDE

ANALYSE DES PRODUITS DE REACTION

Afin d'identifier les produits de la réaction entre l'acétone et le formamide, nous avons irradié ces deux corps dans les conditions expérimentales suivantes :

- concentration en formamide : 10 mole.l^{-1}
- concentration en acétone : 5 mole.l^{-1}
- solvant : t.butanol
- volume irradié : 300 ml
- température : 35°C
- durée de l'irradiation : 40 heures
- réacteur : RAYONET (voir annexe A.I.1)
- sources : lampes RPR 3000 Å

L'oxamide, insoluble, précipite au fur et à mesure de sa formation ; on la récupère par filtration toutes les 9 heures. On en obtient ainsi 1,3 g. Elle est identifiée par comparaison à un échantillon commercial (analyse infra-rouge).

On distille ensuite le solvant et le formamide. Il reste une huile brune. Cette huile, reprise par du méthanol, laisse cristalliser des paillettes que l'analyse IR identifie comme étant l'acide isocyanurique $(O = C = NH)_3$.

On évapore le méthanol et on distille l'huile résiduelle. Sous 5 mm de mercure de pression à 150°C vient cristalliser dans le réfrigérant un produit blanc, déliquescent, que l'analyse IR révèle être l'amide α-hydroxyisobutyrique dont le point de fusion mesuré est voisin de 90°C (Litt. 93°C).

On l'a comparé à un échantillon préparé par action du perhydrol sur l'isopropionitrile.

L'analyse chromatographique du solvant distillé révèle des traces d'isopropanol. Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- appareil : H.P. 5750,
- colonne à 10 % de silicone sur chromosorbe P - Longueur 3 m,
- gaz vecteur : Hélium à 50 ml/mn,
- température de la colonne : 40°C,
- température d'injection : 65°C,
- température de détection : 200°C,
- détecteur : ionisation de flamme,
- volume introduit : 2 μ l.

A.I.5 - SEPARATION ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION D'AMIDATION

1 - Alkylamide

a - Séparation

Après distillation des solvants (tertio-butanol et acétone), on relargue la phase organique par addition d'eau au formamide restant. On filtre la solution ; on reprend le précipité dans l'heptane chaud (50°C) jusqu'à dissolution complète. On laisse refroidir lentement et l'amide précipite. On le filtre et on le lave avec minimum d'heptane. On sèche ensuite à l'étuve à 50°C.

b - Identification

On caractérise l'amide par étude de quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques. Sa pureté est contrôlée en chromatographie en phase gazeuse.

- Points de fusion :

  . heptane-amide : 94°C
  . octane-amide : 105,9°C
  . nonane-amide : 98,9°C
  . décane-amide : 108°C
  . undécane-amide : 98°C
  . dodécane-amide : 102°C
  . tridécane-amide : 100°C (101°C)
  . tétradécane-amide: 103°C

. pentadécane-amide : 102,5°C

. hexadécane-amide : 107°C

. heptadécane-amide : 108°C

. octadécane-amide : 108,5°C

- Spectre infra-rouge

On compare les spectres aux spectres de la collection SADTLER. D'autre part, les vibrations de valence

ν N - H à 3380 cm^{-1} et 3225 cm^{-1}

ν C = O à 1654 - 1667 cm^{-1} (1679 cm^{-1} dans $CHCl_3$)

caractérisent la fonction amide - $CONH_2$.

- On a transformé l'amide en :

. amine par dégradation d'Hoffman

. acide par désamination nitreuse

. nitrile par déshydratation sur P_2O_5

Les produits obtenus ont été comparés à des échantillons fournis dans le commerce.

- L'analyse élémentaire fournit les données suivantes pour le tridécanamide :

	trouvé	théorique
C %	73	73,2
H %	11,84	12,7

2 - Pentadécanone - 2

a - Séparation

Si l'on se place dans les conditions de la réaction optimalisée en production d'amide, il se forme de trop petites quantités de pentadécanone pour qu'une séparation soit possible. On utilise les conditions présentées en annexe [II] , c'est-à-dire avec un excès d'acétone à 3500 Å ; les quantités importantes de pentadécanone peuvent alors se distiller de façon satisfaisante, après que l'on ait éliminé les solvants et le tridécanamide par la méthode exposée précédemment. On reprend la solution des produits dans l'heptane débarrassé de tridécanamide, on évapore l'heptane et on distille le résidu obtenu sous vide (5 à 6 mm Hg). On récupère ainsi le dodécène n'ayant pas réagi (95 à 100° C) puis la pentadécanone (138 - 140° C) mélangée à de petites quantités de dodécyldiméthyl cabinol. On redissout la pentadécanone récupérée dans l'heptane et on refroidit la solution à -10° C. La pentadécanone précipite, On filtre, on lave à l'heptane froid et on sèche.

b - Identification

On a identifié le produit par comparaison à un échantillon du commerce au moyen des techniques suivantes :

- chromatographie phase vapeur
- spectre Infra Rouge (bande C = O à 17 22 cm^{-1})
  (SADTLER N° 31612 et N° 7599)
- point de fusion

  F = 35 - 37° C
  (Litt. = 39° C)
  (échantillon commercial 36-37° C)
- point d'ébullition Eb : 294° C.

On a également préparé la semi-carbazone

F = 123 - 124°C (Litt 124 - 125°)

ainsi que le 2-4 dinitrophényl hydrazone

F = 68 - 70°C (Litt. = ?)

- Analyse élémentaire

	trouvé	théorique
C %	79,5	79,7
H %	13,3	13,3

III - DODECYL DIMETHYL CARBINOL

1 - Séparation

Les irradiations effectuées en présence de très petites quantités d'acétone ne produisent que des traces de pentadécanone. Il est alors facile de séparer le dodécyl diméthyl carbinol par distillation de la même façon que la 2-pentadécanone (Eb = 112°C sous 7 mm Hg).

Les traces de 2-pentadécanone entraînées sont éliminées par traitement à l'hydroxylamine.

2 - Identification

Ce produit n'est pas signalé à notre connaissance, dans la littérature. Différentes techniques d'identification ont permis de définir sa structure.

- Etude Infra-Rouge

La fonction alcool - OH est caractérisée par ses vibrations de valence à 3390 cm^{-1}. D'autre part, la liaison C - O d'un alcool tertiaire vibre à 1145 cm^{-1}. En outre, les bandes situées à 1378 cm^{-1} montrent la présence de groupes $-CH_3$ sur la chaîne.

- Etude chimique

La fonction alcool tertiaire est confirmée par la non conversion en xanthates (83) de cet alcool selon la réaction :

$$R\ OH + CS_2 + Na\ OH \longrightarrow CS\ (OR)\ (S\ Na) + H_2O$$

réservée aux alcools secondaires et primaires.

- Analyse élémentaire

	trouvé	théorique
C %	80	78,95
H %	13,9	14

- Comparaison à un échantillon préparé au laboratoire

On a synthétisé au laboratoire cet alcool par deux voies :

. par action de l'acétone sur le dodécyl magnésien :

$$CH_3\ (CH_2)_{11}\ Br + Mg \longrightarrow CH_3\ (CH_2)_{11}\ Mg\ Br$$

$$CH_3\ (CH_2)_{11}\ Mg\ Br + (CH_3)_2 - C = O \longrightarrow (CH_3)_2 - C(O - Mg\ Br) - (CH_2)_{11}\ CH_3$$

$$\frac{1}{2}\ Mg\ Br + \frac{1}{2}\ Mg\ (OH)_2 + CH_3\ (CH_2)_{11} - C(CH_3)(OH)(CH_3)$$

(H_2O)

. Photoaddition de l'isopropanol sur le dodécène (84) :

$$(CH_3)_2\ CH - OH + CH_3\ (CH_2)_9\ CH = CH_2 \xrightarrow[\text{acétone}]{h\nu} CH_3\ (CH_2)_{11}\ C(CH_3)(OH)(CH_3)$$

Les produits obtenus ont été comparés entre eux par :

. chromatographie phase vapeur (temps de rétention)

. infra-rouge

. point de fusion F = 22 - 24°C

. point d'ébullition Eb = 112°C sous 7 mm Hg

. indice de réfraction n_D 21°C = 1,44445

et se sont révélés identiques.

IV - DODECYL TRIDECANAMIDE (télomère 2-1)

1 - Séparation

Pour faciliter sa séparation on a irradié le mélange habituel contenant peu d'acétone (0,04 $M.l^{-1}$) et peu de dodécène (5 additions de 6.10^{-2} $M.l^{-1}$ toutes les heures). On évite ainsi la formation du télomère de la pentadécanone et du carbinol ainsi que des télomères supérieurs de l'amide. Après avoir séparé l'amide par précipitation, le dodécène restant, le carbinol et les traces de cétone par distillation, on obtient un résidu huileux que l'on reprend par l'heptane et qui laisse précipiter le dodécyl tridécanamide à -10°C.

2 - Identification

Nous n'avons pas trouvé de renseignements dans la littérature concernant ce composé.

On a contrôlé sa pureté par chromatographie en phase vapeur :

. point de fusion F = 49 - 51°C

. infra-rouge

On remarque les bandes du groupement - $CONH_2$ à 3380-3225 cm^{-1} et 1660 cm^{-1}.

- Analyse élémentaire

	trouvé	théorique
C %	79	78,77
H %	13	13,38

V - OXAMIDE ET n-DECYLSUCCINAMIDE

1 - Séparation

En irradiant une solution de formamide et de dodécène dans le tertio-butanol en présence d'une forte concentration d'acétone (5 M. 1^{-1}) à 2537 Å, de petites quantités d'oxamide précipitent. On le récupère par filtration.

Après évaporation des solvants, on relargue les produits organiques solides par addition d'eau, on les filtre et on redissout le précipité dans un mélange acétone-heptane chaud. Le decyl - succinamide reste insoluble. On le récupère par une nouvelle filtration.

2 - Identification

. Oxamide

On ne note pas de point de fusion, mais une décomposition vers 400° C (littérature : 417° C).

On a comparé son spectre infra-rouge à celui d'un échantillon commercial et aux spectres n° 479 et 15255 de l'oxamide dans la collection SADTLER.
La désamination nitreuse conduit à l'acide oxalique.

- Decylsuccinamide

. Point de fusion : 200 - 210° C. ELAD (2) trouve pour :

- n-octylsuccinamide F = 220-222° C
- n-hexylsuccinamide F = 219-221° C
- n-pentylsuccinamide F = 218-219° C
- n-butylsuccinamide F = 216-217° C

. L'étude infra-rouge montre un spectre analogue au spectre du succinamide.

. Analyse élémentaire :

	trouvé	théorique
C %	65	65,7
H %	10,5	10,93

A N N E X E II

1. Résultats préliminaires. Amidation photochimique d'α -oléfines linéaires et d'oléfines cycliques. Amidation du tétradécène - 1 par photolyse directe du formamide.

2. Essais de solvants.

3. Influence de l'oxygène sur la réaction d'amidation.

4. Consommation de l'acétone au cours de la réaction de photoamidation.

A. II. 1.

On a consigné dans cette annexe :

- un certain nombre d'expériences préliminaires destinées à évaluer qualitativement l'influence des paramètres tels que les concentrations des réactifs et la longueur d'onde de la source,

- l'étude de l'amidation photochimique d' α -oléfines linéaires et d'oléfines cycliques,

- l'étude de l'amidation du tétradécène - 1 par photolyse directe du formamide.

I - RESULTATS PRELIMINAIRES OBTENUS AU LABORATOIRE

Parmi tous les produits susceptibles de se former au cours de la réaction de photoamidation, il est possible de favoriser, en variant les conditions expérimentales, la formation de certaines espèces chimiques. Ceci nous permet, d'une part, de les isoler plus facilement, et d'autre part, d'effectuer une première approche du mécanisme réactionnel.

Nous avons irradié les solutions de réactifs dans le tertio-butanol dans un réacteur photochimique de type RAYONET pouvant être équipé de sources lumineuses différentes (voir annexe I). La température des réactifs est d'environ 35° C.

On a résumé l'essentiel des résultats dans les tableaux 17 et 18 suivants. On trouvera dans l'annexe I, les méthodes de séparation et d'identification des produits.

TABLEAU 17

EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Numéro de l'expérience	CONDITIONS EXPERIMENTALES		
	Concentrations	Source	Durée des irradiations
1	Formamide : 10,08 $M.1^{-1}$ Dodécène : Variable de 9.10^{-2} à $24,5.10^{-2}$ M. 1^{-1} Acétone : Variable de 3 à 8,5 $M.1^{-1}$	RPR 3500 Å	7h
2	Formamide : 10,08 $M.1^{-1}$ Dodécène : Variable de 9.10^{-2} à 18.10^{-2} $M.1^{-1}$ Acétone : 5 $M.1^{-1}$	RPR 2537 Å	5 h
3	Formamide : 2M.1^{-1} Dodécène : 0,9 $M.1^{-1}$ Acétone : 1 $M.1^{-1}$	RPR 3000 Å	5 h
4	Formamide : 10,08 $M.1^{-1}$ Dodécène : 15 additions de 1,3 mM à 20' d'intervalle Acétone : 0,15 $M.1^{-1}$	RPR 3000 Å	5 h 20'

TABLEAU 18

EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Numéro de l'expérience	Pourcentage de dodécène consommé	Produits séparés et identifiés (a)
1	70	Tridécanamide (35 %) Pentadécanone - 2 (25 à 40 %) Mélange des télomères de l'amide et de l'acétone
2	80	Tridécanamide (25 à 30 %) Décylsuccinamide Oxamide Mélange de pentadécanone - 2 et de dodécyldimethylcarbinol
3	40	Tridécanamide (12 à 13 %) Dodécyltridécanamide (télomère 2-1) Mélange des télomères de l'amide de l'acétone et du carbinol
4	90	Tridécanamide (75 à 80 %) Dodécyldimethyl carbinol (5 à 7 %) Oxamide (traces)

(a) Les rendements sont exprimés par rapport à l'oléfine consommée.

Discussion des expériences

1 - La source utilisée dans cette série d'expériences ne peut exciter l'acétone que dans une région du spectre où son absorption est faible ; pour avoir une absorption convenable des photons, il est indispensable d'irradier en présence de grandes concentrations d'acétone, ce qui favorise sont addition sur l'oléfine pour donner la pentadécanone -2.

2 - L'irradiation de solutions à haute concentration en acétone par la raie de réson ance du mercure à 253,7 nm permet la formation d'une grande quantité de radicaux dans un faible volume du fait de la forte absorption des radiations ultra-violettes. On favorise alors les réactions bi-radicalaires, ce qui permet de contrôler les types de réactions de terminaison les plus probables.

3 - On favorise dans cette expérience la formation du télomère 2 - 1 de l'amide.

4 - Ce mode opératoire permet d'éviter la formation de télomères. Du fait de la faible concentration en acétone, il ne se forme pas de pentadécanone.

II - ETUDE COMPAREE DE L'AMIDATION PHOTOCHIMIQUE DE DIVERSES OLEFINES

On a comparé la réactivité d' α-oléfines grasses (de C_8 à C_{14}), dans la réaction d'amidation en mesurant leur consommation en fonction du temps d'irradiation. On a reporté également les résultats obtenus avec deux oléfines cycliques : le cyclohexène et le cyclododécène.

Conditions expérimentales

Réacteur : décrit dans l'annexe I, p[illegible](paragraphe C)

Volume : 200 ml

Source : lampe HANOVIA 450 W

$[\text{Formamide}]$: 10,08 $M.l^{-1}$

$[\text{Acétone}]$: 0,9 $M.l^{-1}$

$[\text{Oléfine}]_o$: 0,045 $M.l^{-1}$

Solvant : tertio-butanol

Résultats

Les résultats figurent dans le tableau ci-après (19)

TABLEAU 19

AMIDATION D'OLEFINES

Oléfine	Concentration en oléfine ($M.l^{-1}$)					Temps de 1/2 réaction (mn)
	3'	6'	9'	12'	15'	
$C_8 H_{16}$	0,035	0,0235	0,014	0,0072	0,0040	6,5
$C_9 H_{18}$	0,034	0,0246	0,0156	0,0090	0,0040	6,7
$C_{10} H_{20}$	0,034	0,0230	0,014	0,0070	0,0040	6,2
$C_{11} H_{22}$	0,031	0,0220	0,015	0,0080	0,0050	6,0
$C_{12} H_{24}$	0,034	0,0240	0,015	0,0080	0,0045	6,5
$C_{13} H_{26}$	0,0345	0,0242	0,015	0,0080	0,0050	6,5
$C_{14} H_{28}$	0,035	0,0250	0,0145	0,0080	0,0050	6,7
Cyclohéxène	0,045	0,045	0,040	0,040	0,040	
Cyclododécène	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	

Les vitesses de disparition des diverses α-oléfines sont identiques. Ceci est confirmé par la mesure des temps de demi-réaction. La longueur de chaîne n'influe pas sur la réactivité de la double liaison vis-à-vis des radicaux libres de la réaction de photoamidation.

On note d'autre part l'absence de réaction d'addition sur les cycloléfines.

III - AMIDATION PAR PHOTOLYSE DIRECTE DU FORMAMIDE

Les radiations inférieures à 250 nm photolysent le formamide et conduisent à des radicaux carbamoyles : (26)

$$HCONH_2 \xrightarrow[(\lambda < 250nm)]{h\nu} \dot{C}ONH_2 + H^{\cdot}$$

Pour dissocier le formamide, nous avons utilisé les radiations courtes d'une lampe HANOVIA 450 W, dont on a donné le spectre d'émission dans l'annexe I. Ces radiations sont comprises entre 220 et 250 nm et sont absorbées par le formamide.

Les irradiations ont été poursuivies dans le réacteur ayant servi à la photosynthèse de l'éthane-diamide, réacteur décrit dans l'annexe I p.187 paragraphe (c). Les autres conditions expérimentales sont les suivantes :

Solvant : tertio-butanol

Oléfine : tétradécène-1

Volume irradié : 200 ml

Température : 45° C

On a fait varier les concentrations en formamide et en oléfine.

La réaction d'amidation s'est avérée possible, mais beaucoup plus lente qu'en présence d'acétone, ce qui semble indiquer que la réaction de photolyse du formamide se fait avec un faible rendement quantique.

Les rendements chimiques en amide restent voisins des rendements obtenus en présence de photoinitiateur (voir les résultats expérimentaux)

On a mesuré la variation de la concentration en oléfine en fonction du temps ; les résultats sont reportés dans les tableaux 20 et 21 ci-après.

TABLEAU 20

CONCENTRATION EN OLEFINE EN FONCTION DU TEMPS

Concentration en formamide : 10,08 M. 1^{-1}

Durée de l'irradiation (mn)	Concentration en oléfine ($M.1^{-1}$)	
	Concentration initiale : 9.10^{-2} $M.1^{-1}$	Concentration initiale : $3,92.10^{-2}$ $M.1^{-1}$
15	$7,85.10^{-2}$	$3,50.10^{-2}$
30	7,10. "	3,12 "
45	5,95. "	2,80 "
60	5,40. "	2,54 "
90	4,65. "	1,85 "
120	3,30. "	1,59 "
150	2,60. "	1,30 "
180	2,15. "	0,90 "
210	1,70. "	0,76 "
240	1,40. "	0,58 "
270	1,05. "	0,46 "

TABLEAU 21

CONCENTRATION EN OLEFINE EN FONCTION DU TEMPS

Concentration en formamide : 2,52 $M.l^{-1}$

Durée de l'irradiation (mn)	Concentration en oléfine ($M.l^{-1}$)	
	Concentration initiale $3,92.10^{-2}$ $M.l^{-1}$	Concentration initiale $1,96.10^{-2}$ $M.l^{-1}$
15	$3,38.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$
30	3,14. "	1,38. "
45	2,75. "	1,10. "
60	2,24. "	0,84. "
90	1,64. "	0,54. "
120	1,21. "	0,34. "
150	0,83. "	0,22. "
180	0,56. "	0,17. "
210	0,44. "	0,14. "
240	0,36. "	0,13. "
270	0,32. "	0,12. "

On note que les temps de demi-réaction croissent lorsqu'on augmente la concentration initiale en oléfine . Ce résultat est également observé dans le cas de la réaction photoinitiée par l'acétone. Dans le cas de la photolyse directe on constate que le seul paramètre cinétique modifié est la vitesse d'initiation ce qui impose la vitesse de la réaction d'ensemble.

Les rendements chimiques par rapport à l'oléfine consommée sont plus importants que dans la réaction sensibilisée, car on ne forme pas de dérivés de l'acétone.

A. II. 2. ESSAIS DE SOLVANTS

Afin d'évaluer la réactivité de l'acétone excitée vis-à-vis des solvants possibles du dodécène et du formamide, nous avons effectué l'irradiation d'un certain nombre de solutions de dodécène et d'acétone dans différents solvants. Le dodécène est ici destiné à piéger les radicaux éventuellement formés.

Tous les solvants retenus sont transparents à 300 nm. Les irradiations ont été faites dans un réacteur RAYONET, avec les conditions expérimentales suivantes :

$[\text{Dodécène}]_o = 0{,}2\ M.l^{-1}$

$[\text{Acétone}] = 2{,}28\ M.l^{-1}$

Longueur d'onde = 300 nm

Température = 35°C.

Durée des irradiations = 10 heures

Les résultats obtenus, essentiellement qualitatifs, ont été rassemblés dans le tableau 22.

TABLEAU 22

SOLVANT	Pourcentage approx. de dodécène consommé	PRODUITS IDENTIFIES
Sans solvant	5 %	Traces de 2-pentadécanone et dodécyldiméthyl-carbinol + télomères
Méthanol	25 %	Ethylène-glycol (2 g) HO - CH_2 - CH_2 - OH 2 méthyl-propane-diol HO - CH_2 - C(CH_3)(CH_3)(OH) Un alcool primaire (traces) à longue chaîne. Pentadécanone et dodécyl-diméthyl-carbinol (traces)
Ethanol	35 %	Un alcool secondaire gras + alcool tertiaire. Pentadécanone (traces)
Propanol - 1	35 %	Pentadécanone Alcool tertiaire
Propanol - 2	50 %	Dodécyl-diméthyl-carbinol (25 % du dodécène) et télomères Pentadécanone (traces)
Butanol - 1	60 %	8 produits en quantités équivalentes - non identifés
Tertio-butanol	10 %	Pentadécanone, dodécyl-diméthyl-carbinol (traces) et leur télomères 2 - 1
Ether éthylique	30 %	Ether gras CH_3 - $(CH_2)_{11}$ - CH(CH_3) - CH_2 - O - CH_2 - CH_3
Tétrahydrofuranne	30 %	Dodécyl-1 tétrahydrofuranne CH_3 (CH_2)$_{11}$ Dodécyl-diméthyl-carbinol Nombreux produits secondaires

A. II. 3. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA REACTION D'AMIDATION

On a pu remarquer qu'en irradiant le mélange réactionnel habituel acétone, formamide, dodécène dans le tertio-butanol sous balayage d'oxygène, on a inhibition totale de la réaction de synthèse de l'alkylamide. La désactivation de l'acétone dans l'état triplet est donc beaucoup plus rapide que la réaction de photoréduction de l'acétone par le formamide, et aucune réaction n'a lieu pour les périodes d'irradiation habituelles.

La figure 39 montre l'évolution de la réaction en fonction du temps lorsqu'on irradie une solution saturée en oxygène et que l'on dégaze à l'azote durant l'irradiation. Tant que la concentration en oxygène reste élevée, il y a inhibition de la réaction. On constate en effet l'absence de réaction durant 20 minutes malgré un débit d'azote de 100 ml/minute à 40° C. On voit d'autre part que la réaction reste perturbée par les traces d'oxygène durant toute l'irradiation (rendement chimique abaissé).

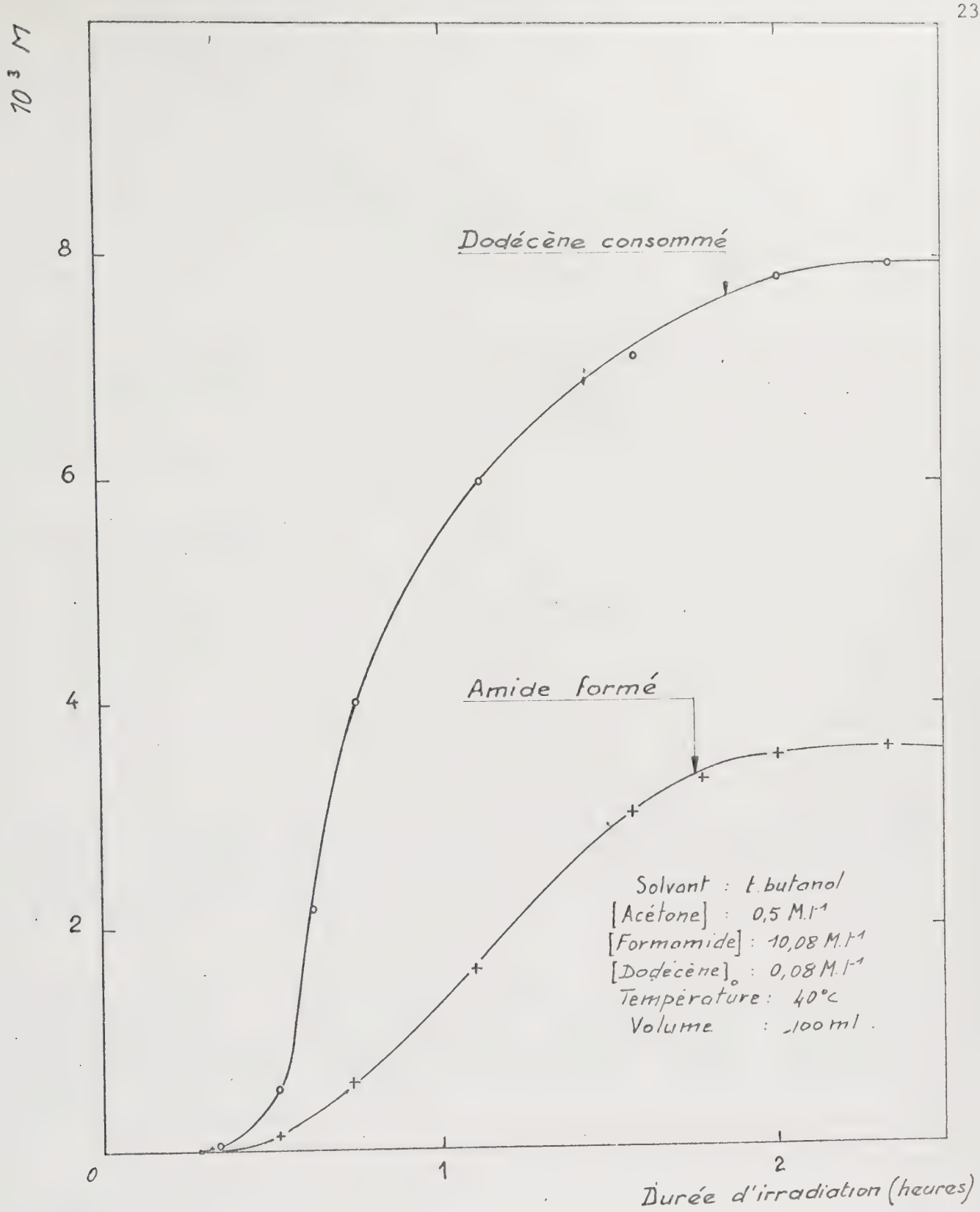


Figure 39. Effet de l'oxygène.

A. II. 4. CONSOMMATION DE L'ACETONE AU COURS DE LA REACTION DE PHOTOAMIDATION

La formation, au cours de la réaction de photoamidation d'alkyldiméthyl-carbinol et d'alkylméthylcétone montre que l'acétone est consommée au cours de la réaction. Nous avons voulu vérifier si le bilan molaire de ces deux espèces chimiques correspond à l'acétone qui a disparu.

Conditions expérimentales

Concentration en formamide	:	10,08 moles l^{-1}
Concentration en dodécène	:	0,06 mole l^{-1}
Température	:	40° C
Durée des irradiations	:	30 minutes
Source	:	lampe RPR 3 000 Å

Le réacteur utilisé est décrit dans l'annexe I, p. 187 paragraphe (a). Afin de mieux estimer les quantités d'acétone ayant disparu au cours de la réaction, nous avons travaillé en présence de faibles concentrations, que l'on a fait varier de 0,04 à 0,4 mole l^{-1}.

On a dosé l'acétone par chromatographie en phase vapeur, selon les techniques exposées dans l'annexe I. Il faut noter ici que l'on a tenu compte de l'acétone entraînée par le courant d'azote servant à l'agitation du milieu réactionnel (voir l'annexe I, p. 209).

Résultats

Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau 23. On a calculé, dans la 4ème colonne, le rapport molaire entre l'acétone consommée (2ème colonne) et la somme carbinol plus cétone (3ème colonne).

TABLEAU 23

ACETONE CONSOMMEE

Concentration initiale en acétone ($M.l^{-1}$)	Acétone consommée ($M.l^{-1}$)	Cétone + Carbinol formés ($M.l^{-1}$)	Rapport (Acétone) cons. / (Cétone) + (Carbinol)
0,04	$1,6.10^{-3}$	$0,8.10^{-3}$	2
0,1	$2,5.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$	2,2
0,2	$2,5.10^{-3}$	$1,05.10^{-3}$	2,4
0,3	$2,5.10^{-3}$	$1,05.10^{-3}$	2,4
0,4	$3,3.10^{-3}$	$1,15.10^{-3}$	2,8

On voit donc que l'acétone est consommée pour donner des produits autres que le carbinol et la méthylcétone, produits qu'il est difficile de mettre en évidence lors des irradiations en présence d'oléfine : par exemple l'amide α - hydroxyisobutyrique.

Quoiqu'il en soit les quantités d'acétone consommées restent toujours faibles par rapport à l'acétone initialement introduite.

A N N E X E III

1. Représentation analytique du spectre d'émission d'une source RPR 3000 Å et du spectre d'absorption de l'acétone.

2. Influence de l'effet de diffusion sur les hypothèses cinétiques.

3. Influence de la concentration en initiateur photochimique sur les vitesses de la forme $k\ I_a^n$

A. III. 1. REPRESENTATION ANALYTIQUE DU SPECTRE D'EMISSION D'UNE SOURCE RPR 3000 Å ET DU SPECTRE D'ABSORPTION DE L'ACETONE

On a effectué un certain nombre d'irradiations au moyen de lampes RPR 3000 Å émettant selon une large bande passante centrée sur 300 nm. On a vu l'allure des spectres d'émission de telles lampes dans l'annexe I.

Hormis quelques irrégularités dues aux rais propres du mercure, on peut estimer que la répartition spectrale est régulière et peut être représentée par une loi gaussienne du genre :

$$W_\nu = \gamma \exp\left[-\delta (\nu''_2 - \nu'')^2\right]$$

avec :

W_ν : puissance de la source à la fréquence ν

ν''_2 : fréquence au maximum d'émission.

De la même façon, le spectre d'absorption de l'acétone correspondant à la bande ($n_o \longrightarrow \pi^*$) présente une allure régulière obéissant à une loi de même forme (voir le spectre de l'acétone, première partie, chapitre I) :

$$\varepsilon_\nu = \alpha \exp\left[-\beta (\nu'_1 - \nu')^2\right]$$

avec :

ε_ν : coefficient d'extinction molaire à la fréquence ν

ν'_1 : fréquence au maximum d'absorption

Les coefficients α , β , γ et δ sont obtenus à partir des résultats expérimentaux donnant respectivement ε_ν , et W_ν en fonction de la fréquence (voir les valeurs expérimentales annexe 1).

Les maxima d'absorption pour l'acétone, et d'émission pour la lampe se situent respectivement à :

$$\nu'_1 = 11{,}042.10^{14} \text{ Hz}$$
$$\nu''_2 = 9{,}960.10^{14} \text{ Hz.}$$

Les valeurs des coefficients α , β , γ et δ reproduisant au mieux les résultats expérimentaux sont les suivants :

$$\alpha = 16{,}150$$
$$\beta = 0{,}744.10^{28}$$
$$\gamma = 5{,}450$$
$$\delta = 0{,}346.10^{27}$$

A.III.2 - INFLUENCE DE L'EFFET DE DIFFUSION SUR LES HYPOTHESES CINETIQUES

Lors de l'établissement des équations cinétiques, nous avons supposé que les vitesses d'initiation et de formation des produits variaient localement avec l'intensité absorbée selon la loi de Beer (seconde partie).

Ce modèle considère donc comme négligeable la vitesse de diffusion des espèces actives intervenant dans les réactions : acétone excitée et radicaux libres. Il nous a paru intéressant de contrôler qualitativement à l'aide de l'équation de diffusion, l'importance de ce phénomène par rapport à l'approximation de l'initiation locale, sur la concentration en acétone excitée.

L'équation de diffusion dérive de la loi de conservation d'un flux :

$$\frac{\delta c}{\delta t} + v \overrightarrow{\text{grad}}\, c = \nabla c$$

avec :

c : concentration en acétone excitée

v : vitesse de diffusion de l'acétone excitée ^3A

et qui nous donne dans le cas présent :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + I_a - k_1 [F] c$$

avec :

D : coefficient de diffusion de ^3A

I_a : vitesse de formation de ^3A

$[F]$: concentration en formamide

$k_1 [F] c$: vitesse de disparition des espèces ^3A

r : distance radiale à la source.

Si l'hypothèse de l'état stationnaire est vérifiée, nous aurons :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

D'où :

$$c = \frac{I_a}{k_1 [F]} = \frac{\mu I_o e^{-\mu r}}{k_1 [F]}$$

sachant que $I_a = \mu I_o e^{-\mu r}$ (voir la seconde partie).

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\mu^2 I_o e^{-\mu r}}{k_1 [F]} = -\mu \frac{I_a}{k_1 [F]}$$

On suppose $[F]$ constant dans le volume :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = -\mu^3 \cdot \frac{I_o e^{-\mu r}}{k_1 [F]} = -\mu^2 \frac{I_a}{k_1 [F]}$$

On a donc l'égalité suivante :

$$I_a \frac{v \mu}{k_1 [F]} = I_a \frac{D \mu^2}{k_1 [F]}$$

soit $v = \mu D$

Pour une concentration en acétone dans le milieu réactionnel de 1 mole par litre et un coefficient d'extinction molaire égal à 10, nous avons :

$$\mu = \varepsilon [A] = 10 \text{ cm}^{-1}$$

En phase liquide, le coefficient de diffusion D est en général faible et de l'ordre de 10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$. La vitesse de diffusion de ^3A a donc pour valeur :

$$v = 10^{-4} \text{ cm.sec}^{-1}$$

ce qui est négligeable.

A.III.3 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN INITIATEUR PHOTOCHIMIQUE SUR LES VITESSES DE LA FORME $k\ I_a^n$

L'initiateur photochimique absorbe localement l'intensité I_a. D'une façon générale, la vitesse locale d'apparition d'un produit résultant de la suite de réaction induite par le photoinitiateur, s'écrira en fonction de l'intensité absorbée :

$$v = K\ I_a^n$$

n est la puissance de I_a

Si l'on envisage le cas d'un réacteur cylindrique à lampe coaxiale, l'intensité absorbée localement s'écrit :

$$I_a = \frac{W}{2\pi\ rL}\ \varepsilon c \exp\ \left[- (r - r_o)\ \varepsilon c \right]$$

Dans le réacteur, la vitesse moyenne de production prend la forme :

$$\frac{dP}{dt} = K \int_{r_o}^{r_1} \left(\frac{W}{2\pi\ rL} \right)^n (\varepsilon c)^n \exp\ \left[- n\ (r - r_o)\ \varepsilon c \right]\ 2\pi\ rL\ dr$$

On a représenté sur la figure 40 les variations de cette vitesse de production en fonction de la concentration en photoinitiateur pour des puissances comprises entre 0 et 1. On fait les constatations suivantes :

- les courbes de production présentent un maximum,

- ce maximum se déplace vers les grandes concentrations en photoinitiateur lorsque la puissance croît,

- la vitesse de production diminue lorsque la puissance augmente.

Le graphique I de la figure 41 montre comment varie la concentration en photoinitiateur à l'optimum en fonction de n (valeurs reportées dans le tableau ci-après). La courbe présente un point d'inflexion aux environs de 0,5, valeur à partir de laquelle la concentration varie rapidement pour tendre vers l'infini lorsque n tend vers 1. On n'observe plus de maximum pour la puissance 1 ; on a vu que pour cette puissance la vitesse moyenne était pratiquement indépendante de la concentration en substance absorbante (au-delà d'une certaine valeur de cette dernière).

De plus, il est intéressant de constater que la vitesse moyenne décroît rapidement et constamment lorsque la puissance de l'intensité absorbée croît. Cette vitesse tend asymptotiquement vers zéro ainsi que le montre le graphique II de la figure 41 et les résultats reportés sur le tableau qui représentent la variation de la vitesse moyenne correspondant à la concentration optimale en substance absorbante.

On voit donc que la puissance de l'intensité absorbée est liée à la probabilité pour qu'un photon donne naissance à une molécule de produit. Cette probabilité est en quelque sorte inversement proportionnelle à la puissance de l'intensité.

Afin d'expliciter les puissances fractionnaires inférieures à un demi et leur donner une signification physique, on peut dire qu'une puissance un tiers par exemple indique qu'une réaction en chaîne ne peut

prendre fin que par des trimérisations des vecteurs de chaîne ; la probabilité de terminaison est donc proportionnelle au cube de la concentration en ces espèces, concentration en général très faible, d'où grande probabilité inversement pour que les radicaux entrent à nouveau dans les processus de chaîne et accroissent les vitesses d'ensemble de façon notable.

Lorsqu'on a une réaction de vitesse proportionnelle à I_a^n (n intermédiaire entre un demi et un), il existe une probabilité de rencontres biradicalaires renforcée ; un agent inhibiteur capture les espèces vecteurs de chaîne et ralentit la fréquence et la durée des processus.

Quant aux puissances supérieures à un, on trouve en particulier la puissance deux qui implique un processus biphotonique, donc une probabilité très mince pour que deux photons rencontrent la même molécule ; de ce fait la vitesse d'ensemble est très faible.

Le modèle $K\ I_a^n$ rend correctement compte de ces tendances.

TABLEAU 24

Vitesse de production instantanée en fonction de l'ordre de la réaction pour la concentration optimale en photoinitiateur

Ordre par rapport à l'intensité absorbée (n)	C optimum ($mole.l^{-1}$)	Vitesse de production (unités arbitraires)
0,166	0,27	3,66
0,200	0,29	3,11
0,250	0,31	2,44
0,333	0,33	1,636
0,500	0,37	0,745
0,550	0,38	0,591
0,600	0,41	0,470
0,700	0,465	0,300
0,800	0,60	0,195
0,9000	0,80	0,129
0,950	1,00	0,1066
1	-	0,898
1,333	-	0,0360
1,50	-	0,239
2	-	0,006
3	-	0,00161
4	-	0,000206

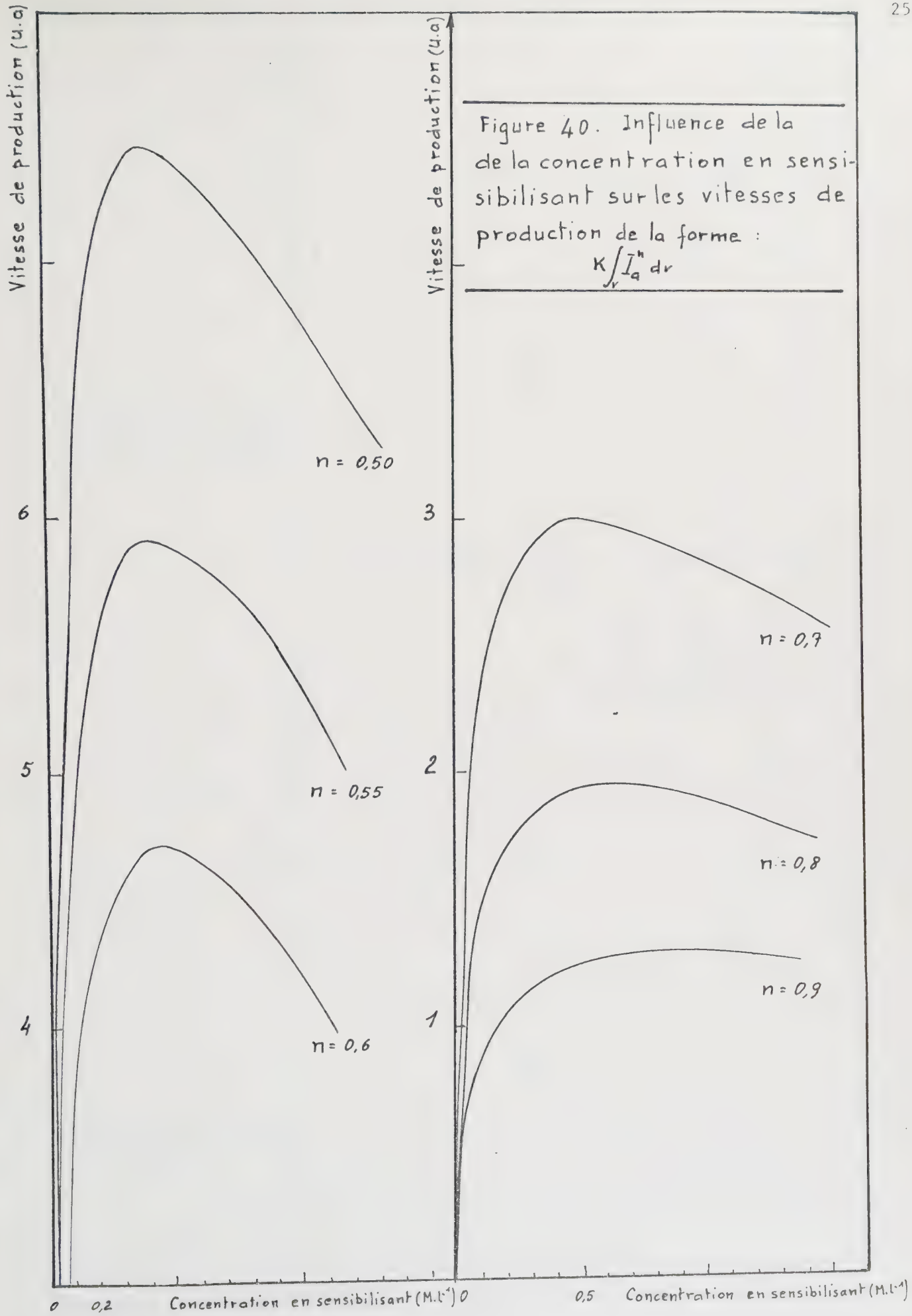
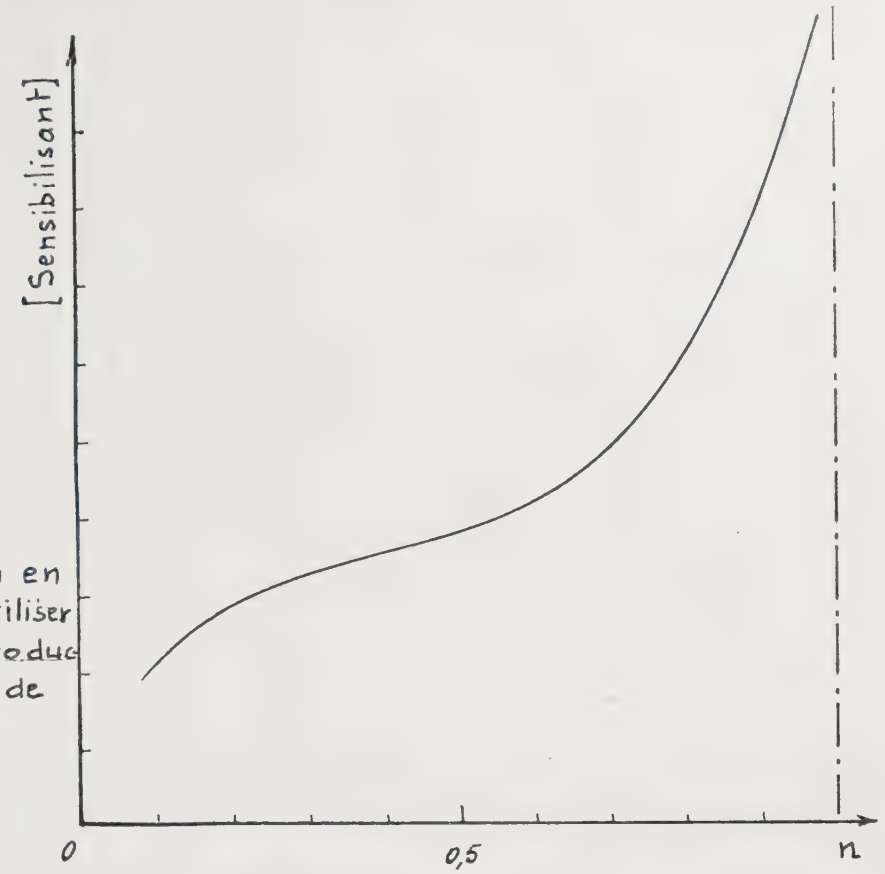
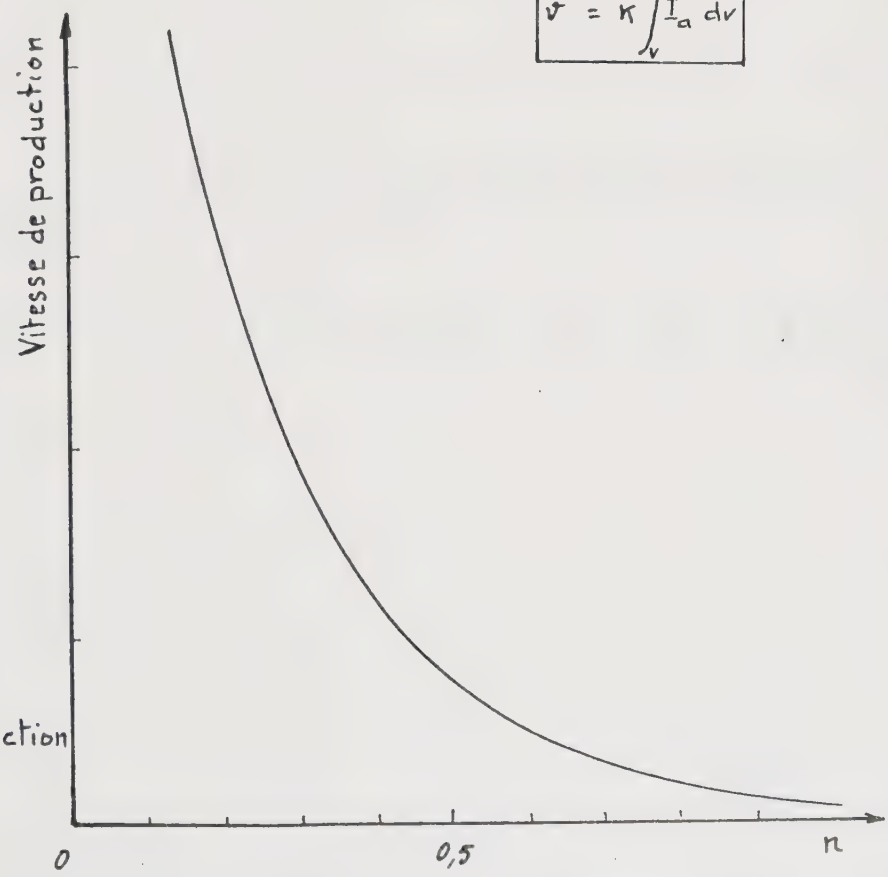


Figure 40. Influence de la de la concentration en sensibilisant sur les vitesses de production de la forme : $K\int_r \bar{I}_a^n \, dr$



I. Concentration en sensibilisant à utiliser à l'optimum de production en fonction de n.

$$v = K \int_{\nu} I_a^n \, d\nu$$



II. Vitesse de production pour n variable.

Figure 41. Vitesses de production de la forme $K \int_{\nu} I_a^n \, d\nu$.

A N N E X E IV

1. Production d'éthane-diamide recalculée à partir des coefficients cinétiques et k_1/k_2.

2. Etude expérimentale de la réaction de photoamidation. Résultats.

3. Vérification expérimentale du modèle cinétique. Résultats.

4. Exploitation mathématique du modèle cinétique. Oléfine consommée en fonction du temps.

5. Exploitation mathématique du modèle cinétique. Influence des paramètres. Résultats.

A.IV.1. - PRODUCTION D'ETHANE DIAMIDE RECALCULEE A PARTIR DES COEFFICIENTS CINETIQUES α ET k_1/k_2

$$P_{ox} = \alpha\, t \; \frac{[F]}{\frac{k_1}{k_2} + [F]} \sum_{\lambda} W_{\lambda} \left\{ 1 - \exp \left[- (r_1 - r_o)\; \varepsilon_{\lambda}\, [A] \right] \right\}$$

Le terme sous le signe somme représente l'intensité absorbée globale $(\bar{I}_a)_g$.

$$\alpha = 0{,}1257$$

$$k_1/k_2 = 2{,}16\ M.1^{-1}$$

$(\bar{I}_a)_g$ ($E.mn^{-1}$)	$[F]$ $M.1^{-1}$	t min.	P_{ox} mesurée (M.)	P_{ox} recalculée (M)
$14{,}508.10^{-4}$	1,26	15	$1{,}11\ .10^{-3}$	$1{,}008\ .\ 10^{-3}$
"	"	20	1,24	1,34
"	"	25	1,775	1,68
"	"	30	1,935	2,016
"	"	35	2,175	2,352
"	"	40	2,51	2,688
$14{,}508.10^{-4}$	2,520	15	1,55	1,474
"	"	20	2,025	1,964
"	"	25	2,53	2,456
"	"	30	3,02	2,946
"	"	35	3,15	3,438

$(\bar{I}_a)_g$ ($E.mn^{-1}$)	[F] $M.l^{-1}$	t min.	P_{ox} mesurée (M.)	P_{ox} recalculée (M)
$14,508.10^{-4}$	2,520	40	3,78	3,928
$14,508.10^{-4}$	5,040	15	2,035	1,916
"	"	20	2,78	2,554
"	"	25	3,23	3,192
"	"	30	3,98	3,830
"	"	35	4,63	4,468
"	"	40	4,97	5,108
$14,508.10^{-4}$	7,56	15	2,145	2,128
"	"	20	2,915	2,838
"	"	25	3,70	3,546
"	"	30	3,75	4,256
"	"	35	4,79	4,966
"	"	40	6,00	5,674
$14,508.10^{-4}$	10,08	15	2,24	2,254
"	"	20	3,06	3,004
"	"	25	3,75	3,756
"	"	30	4,51	4,506
"	"	35	4,77	5,256
"	"	40	5,83	6,008
$4,094.10^{-4}$	5,04	20	0,49	0,720
6,572	"	"	1,13	1,156
8,201	"	"	1,49	1,444
9,379	"	"	1,83	1,650

$(\overline{I_a})_g$ ($E.mn^{-1}$)	$[\overline{F}]$ $M.l^{-1}$	t min.	P_{ox} mesurée (M.)	P_{ox} recalculée (M)
10,255	5,04	20	1,99	1,806
10,938	"	"	2,02	1,926
11,485	"	"	2,22	2,025
11,932	"	"	2,20	2,100
12,304	"	"	2,34	2,166
12,625	"	"	2,24	2,225
14,138	"	"	2,48	2,488
14,508	"	"	2,78	2,554
14,686	"	"	2,69	2,584
14,738	"	"	2,62	2,594
14,743	"	"	2,60	2,596

A.IV.2. - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DE PHOTOAMIDATION

1 - Influence de la durée de l'irradiation

(F) = 10,08 $M.1^{-1}$

Temps (mn)	Concentration en oléfine ($M.1^{-1}$)	Amide (M)	Télomère (unités arbitraires)	Carbinol (M)	Cétone (M)
0	$6. \quad 10^{-2}$	0	0	0	0
7	5,10. "	$0,4.10^{-3}$	0,24	$1,1.10^{-4}$	$0,35.10^{-4}$
14	4,36. "	1,04 "	0,58	2,0. "	0,90. "
20	4,12. "	1,20 "	0,70	2,8. "	1,35. "
30	3,28. "	1,80."	1,08	3,75. "	2,15. "
45	2,025 "	2,44 "	1,60	4,68. "	2,75. "
73	0,80. "	3,45 "	2,30	5,50. "	3,18. "
86	0,72. "	3,55 "	2,30	5,75. "	3,20. "
100	0,50. "	3,64 "	2,30	5,80. "	3,22. "

2 - Influence de la concentration initiale en oléfine

(F) = 10.08 $M.1^{-1}$

$[Oléfine]_o$ ($M.1^{-1}$)	Amide (M)	Télomère (M)	Carbinol (M)	Cétone (M)
0,01	6.10^{-4}	0,04	1.10^{-4}	$0,41.10^{-4}$
0,0212	8,6. "	0,16	1,75. "	0,72. "
0,0315	1,24 "	0,30	2,15. "	1,12. "
0,045	1,40 "	0,70	2,80. "	1,70. "
0,06	1,80 "	1,08	3,75. "	2,14. "
0,07	2,0. "	1,34	4,15. "	2,54. "
0,09	2,2. "	1,70	4,50. "	2,62. "
0,12	2,07 "	2,0	4,40. "	2,30. "
0,135	1,64 "	2,14	4,25. "	2,0 "

3 - Influence de la concentration en formamide

$(D)_o = 0,06\ M.l^{-1}$

[Formamide] ($M.l^{-1}$)	Amide (M)	Télomère (M)	Carbinol (M)	Cétone (M)
0,63	$0,16.10^{-3}$	0,18	$2,5.10^{-4}$	$1,75.10^{-4}$
1,26	0,30. "	0,31	2,9 . "	1,90. "
2,52	0,62. "	0,51	3,2 . "	2,05. "
5,04	1,28. "	0,78	3,25. "	2,15. "
10,08	1,80. "	1,08	3,75. "	2,14. "
12,5	1,85. "	1,10	3,62. "	2,15. "

4 - Influence de la concentration en acétone

$(F) = 10,08\ M.l^{-1}$

$(D)_o = 0,06\ M.l^{-1}$

Acétone ($M.l^{-1}$)	Amide (M)	Télomère (u. a.)	Carbinol (M)	Cétone (M)
0,02	1,36	6,3	$1,35.10^{-4}$	$0,015.10^{-3}$
0,05	3,14	10,9	4,2 . "	0,030. "
0,15	3,62	10,9	5,1 . "	0,24 . "
0,30	3,02	9,2	5,0 . "	0,34.. "
0,50	2,66	7,3	4,95. "	0,59 . "
0,60	2,42	6,5	4,90. "	0,72 . "
1,00	2,30	5,9	4,25. "	1,12 . "
1,50	2,02	4,6	4,5 . "	1,66 . "

5 - Influence de la puissance de la source

$(F) = 10,08\ M.l^{-1}$

$(D)_o = 0,06\ M.l^{-1}$

Puissance de la source ($E.mn^{-1}$)	Amide (M)	Télomère (u. a)	Carbinol (M)	Cétone (M)
$4,2.10^{-5}$	$0,65.10^{-3}$	0,52	$1,6\ .10^{-4}$	$0,80.10^{-4}$
8,4 "	1,04. "	0,70	2,26. "	1,35. "
12,0 "	1,20. "	0,85	2,90. "	1,60. "
14,4 "	1,40. "	0,92	3,10. "	1,72. "
17,10 "	1,50. "	1,02	3,40. "	2,0 . "
19,80 "	1,62. "	1,08	3,70. "	2,08. "
21,60 "	1,82. "	1,14	3,80. "	2,25. "

A.IV.3. - VERIFICATION EXPERIMENTALE DU MODELE CINETIQUE

Vitesses initiales d'amidation et de télomérisation en fonction de la concentration initiale en oléfine

Concentration initiale en oléfine ($M1^{-1}$)	Vitesse initiale d'amidation ($M.1^{-1}\ mn^{-1}$)	Vitesse initiale de télomérisation (u. a.)
0,0225	$0,075.10^{-2}$	0,18
0,045	$0,185.10^{-2}$	0,80
0,090	$0,221.10^{-2}$	2,50
0,135	$0,247.10^{-2}$	3,80
0,180	$0,225.10^{-2}$	4,00
0,270	$0,180.10^{-2}$	5,50
0,360	$0,144.10^{-2}$	6,40
0,540	$0,094.10^{-2}$	8,30

Rendement Chimique :

Le rendement chimique est le rapport molaire des quantités d'amide formé et d'oléfine consommée. On a mesuré sa variation en fonction de la concentration initiale en oléfine à concentration en formamide constante, pour un degré d'avancement constant de la réaction (90 % d'oléfine consommée). Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

VARIATION DU RENDEMENT CHIMIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN OLEFINE

Concentration initiale en oléfine ($M.\ l^{-1}$)	*Rendement chimique* (%)
0,01	85
0,0212	75
0,0315	68
0,045	62
0,060	54
0,070	47
0,090	37
0,135	22
0,180	20
0,270	18
0,450	18
0,675	17
0,900	12

Vitesses initiales d'amidation et de télomérisation en fonction de la concentration en formamide

Concentration en formamide ($M.l^{-1}$)	Vitesse initiale d'amidation ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)	Vitesse initiale de télomérisation (u. a.)
0,63	$0,015.10^{-2}$	0,42
1,26	$0,058.10^{-2}$	0,97
2,52	$0,129.10^{-2}$	2,06
3,78	$0,196.10^{-2}$	3,20
5,04	$0,247.10^{-2}$	3,80
7,56	$0,312.10^{-2}$	4,76
10,08	$0,376.10^{-2}$	5,25

Vitesses initiales moyennes d'amidation en fonction de la concentration en acétone

Concentration en acétone ($M.l^{-1}$)	Vitesse initiale d'amidation ($M.l^{-1}.mn^{-1}$)		
	$(D)_o$ = 0,045 Ml^{-1}	$(D)_o$ = 0,18 $M.l^{-1}$	$(D)_o$ = 0,60 $M.l^{-1}$
0,034	$0,09.10^{-2}$	-	-
0,068	$0,13.10^{-2}$	$0,066.10^{-2}$	$0,026.10^{-2}$
0,136	$0,162.10^{-2}$	$0,125.10^{-2}$	$0,046.10^{-2}$
0,272	-	$0,172.10^{-2}$	-
0,408	$0,186.10^{-2}$	$0,184.10^{-2}$	$0,083.10^{-2}$
0,680	$0,202.10^{-2}$	$0,191.10^{-2}$	$0,095.10^{-2}$
0,952	$0,206.10^{-2}$	$0,214.10^{-2}$	$0,119.10^{-2}$
1,360	$0,184.10^{-2}$	$0,195.10^{-2}$	$0,123.10^{-2}$
1,70	$0,176.10^{-2}$	$0,205.10^{-2}$	$0,130.10^{-2}$
2,45	-	$0,192.10^{-2}$	-
2,72	$0,140.10^{-2}$	$0,184.10^{-2}$	$0,133.10^{-2}$
3,40	$0,130.10^{-2}$	$0,168.10^{-2}$	$0,135.10^{-2}$
4,08	$0,126.10^{-2}$	-	$0,141.10^{-2}$
10,20	-	$0,103.10^{-2}$	-

Vitesse d'amidation en fonction de la puissance de la source

Intensité émise par la source ($E.mn^{-1}$)	Vitesse moyenne d'amidation ($M.l^{-1}mn^{-1}$)
$4,2.10^{-5}$	$0,0175.10^{-2}$
$6,5.10^{-5}$	$0,0234.10^{-2}$
$8,4.10^{-5}$	$0,0346.10^{-2}$
$12. \ 10^{-5}$	$0,040 \ .10^{-2}$
$14,4.10^{-5}$	$0,0466.10^{-2}$
$17. \ 10^{-5}$	$0,05 \ .10^{-2}$
$19,28.10^{-5}$	$0,054 \ .10^{-2}$
$21,6.10^{-5}$	$0,060 \ .10^{-2}$

Effet de la concentration en acétone sur la vitesse de production d'amide

Concentration en acétone ($M.l^{-1}$)	Production instantanée d'amide ($M.mn^{-1}$)	
	Réacteur 1	Réacteur 2
0,02	-	$0,045 .10^{-3}$
0,05	$0,02 .10^{-3}$	$0,1046.10^{-3}$
0,105	$0,034.10^{-3}$	-
0,150	-	$0,121 .10^{-3}$
0,210	$0,043.10^{-3}$	-
0,310	$0,045.10^{-3}$	$0,100 .10^{-3}$
0,40	$0,0466.10^{-3}$	-
0,50	$0,0473.10^{-3}$	-
0,60	$0,0473.10^{-3}$	$0,080 .10^{-3}$
0,70	$0,046 .10^{-3}$	-
0,80	$0,0438.10^{-3}$	$0,076 .10^{-3}$
1,00	$0,0423.10^{-3}$	$0,073 .10^{-3}$
1,50	$0,0383.10^{-3}$	$0,066 .10^{-3}$

A.IV.4. - EXPLOITATION MATHEMATIQUE DU MODELE CINETIQUE

OLEFINE CONSOMMEE EN FONCTION DU TEMPS

CALCUL DE t

Concentration en formamide : 10,08 moles.l^{-1}

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,01	0,0076	3	4,48
"	0,00544	7,16	9,48
"	0,00422	10	13,01
"	0,00282	15,25	18,29
"	0,00190	20,25	23,15
"	0,00136	25	27,10
"	0,000962	30	31,19
"	0,000570	36	37,14
"	0,000309	44	43,98
"	0,000225	52	47,49
"	0,000121	63	54,27
0,02	0,0160	3	4,87
"	0,01305	6	8,91
"	0,0108	9	12,36
"	0,0085	13	16,40
"	0,0060	18	21,76
"	0,0040	24	27,43
"	0,0025	30	33,50
0,03	0,0244	3	5,60
"	0,0206	6	9,75
"	0,0169	10	14,16
"	0,0136	15	18,56

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,03	0,0104	20	23,46
"	0,0080	26	27,81
"	0,0050	34	34,81
"	0,0036	40	39,28
"	0,0022	45	45,53
0,04	0,0325	3	6,68
"	0,0280	6	10,99
"	0,0246	9	14,44
"	0,0196	15	19,94
"	0,0160	20	24,35
"	0,0130	25,16	28,46
"	0,0102	31	32,84
"	0,0052	41	43,30
"	0,0017	52	57,70

Concentration en formamide : 10,08 moles.l^{-1}

0,05	0,0415	3	6,95
"	0,0370	6	10,84
"	0,0305	11	16,80
"	0,0255	16	21,74
"	0,0210	22	26,57
"	0,0155	28	33,24
"	0,0122	35	37,88
"	0,0100	40	41,41
"	0,0075	45	46,11
"	0,0050	50	52,09
"	0,0032	58	58,09

CONCENTRATION EN FORMAMIDE 5,04 moles 1^{-1}

$(D)_o$ mole.1^{-1}	(D) mole.1^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,01025	0,00804	3	4,96
"	0,00731	6	6,79
"	0,00547	10	12,07
"	0,00412	15	16,86
"	0,00243	22	25,10
"	0,00174	26	29,99
"	0,00106	32,12	37,00
"	0,00105	37	37,06
"	0,00036	43	51,47
0,02	0,0177	3	3,41
"	0,0158	6	6,40
"	0,0142	9	9,07
"	0,0120	13	13,04
"	0,0089	19,33	19,44
"	0,0065	25	25,49
"	0,0050	30	30,13
"	0,0038	35	34,68
"	0,0027	43	40,02
0,03	0,0266	4	4,18
"	0,0226	9	9,42
"	0,0203	13	12,62
"	0,0170	18	17,55
"	0,0148	22	21,11
"	0,0124	27	25,34
"	0,0088	35	32,72
"	0,0065	42	38,55
"	0,0038	53	47,73
"	0,0024	63	54,84

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,04	0,0342	5	6,40
"	0,0303	10	10,94
"	0,0255	16	16,88

Concentration en formamide : 5,04 moles.l^{-1}

0,04	0,0227	20	20,58
"	0,0194	25	25,22
"	0,0150	33	32,07
"	0,0128	38	35,91
"	0,0104	44	40,55
"	0,0082	50	45,43
"	0,0058	60	51,90
0,05	0,0448	5	5,23
"	0,0395	10	10,80
"	0,0352	15	15,53
"	0,0310	20	20,37
"	0,0280	24	24,00
"	0,0246	29	28,32
"	0,0210	35	33,20
"	0,0182	40	37,27
"	0,0156	45	41,35
"	0,0134	50	45,09
"	0,0118	54	48,04
"	0,0096	60	52,51
0,06	0,0570	5	2,81
"	0,0540	10	5,66
"	0,0478	15	11,75
"	0,0240	40,25	38,67
"	0,0414	21	18,34

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,06	0,0190	48	45,64
"	0,0342	28	26,23
"	0,0140	58	53,60
"	0,0086	69	64,32
"	0,0055	78	72,67
"	0,0040	87	78,04
0,08	0,0755	5	3,84
"	0,0650	14	13,11
"	0,0515	25	25,78
"	0,0426	30	34,77
"	0,0406	36	36,88
"	0,0340	45,25	44,14
"	0,0280	51	51,25
"	0,0220	60	59,06
"	0,0170	69	66,36
"	0,0120	77	74,91
"	0,0090	85	81,09
"	0,0070	94	85,99
"	0,0775	3	2,13
"	0,0655	13	12,66
"	0,0576	19	19,93
"	0,0465	28	30,75
"	0,0390	35	38,59

Concentration en formamide : 5,04 moles.1^{-1}

$(D)_o$ mole.1^{-1}	(D) mole.1^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,08	0,0350	40	43,01
"	0,0300	45	48,82
"	0,0230	54	57,70
"	0,0185	60	64,07
"	0,0130	70	73,06
"	0,0100	75	78,90
0,10	0,0870	8	10,51
"	0,0840	13	13,00
"	0,0770	18	18,92
"	0,0680	25	26,78
"	0,0640	30	30,38
"	0,0555	40	38,28
"	0,0425	50	51,23
"	0,0345	60	59,94
"	0,0255	70	70,77
"	0,0180	80	80,19
"	0,0135	90	88,53
0,15	0,132	10	12,98
"	0,113	27	27,22
"	0,095	36	41,33
"	0,085	49	49,51
"	0,077	58	56,26
"	0,063	72	68,63
"	0,056	80	75,15
"	0,0465	90,5	84,45

Concentration en formamide : 2,52 moles.l^{-1}

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,02	0,0165	7	7,10
"	0,0120	13	17,49
"	0,0100	19	22,82
"	0,0074	25	30,82
"	0,0060	30	35,92
"	0,0044	35	42,90
"	0,0033	42	48,92
"	0,0018	55	60,60
"	0,0009	64	72,93
0,03	0,0256	5	7,36
"	0,0226	12,25	12,70
"	0,0176	20	22,39
"	0,0146	27,12	28,87
"	0,0125	34	33,84
"	0,0105	38	39,03
"	0,0074	48	48,42
"	0,0042	63	61,50
"	0,0018	84	78,20
"	0,0013	95	84,08
0,04	0,0355	7	6,65
"	0,0304	12	14,61
"	0,0246	19	24,36
"	0,0214	26	30,18
"	0,0185	32	35,81
"	0,0157	39	41,68
"	0,0127	45	48,60
"	0,0092	55	57,97
"	0,0056	70	70,37
"	0,0038	86	78,87
"	0,0027	95	85,77

$(D)_o$ mole.l^{-1}	(D) mole.l^{-1}	t mesuré (mn)	t calculé (mn)
0,05	0,0422	5,25	10,71
"	0,0395	10	14,59
"	0,0351	16,25	21,12
"	0,0315	21	26,71
"	0,0271	26,20	33,91
"	0,0240	32	39,29
"	0,0202	40	46,32
"	0,0156	49	55,76
"	0,0115	60	65,49
"	0,0095	70	70,96
"	0,0073	80	77,87

A.IV.5 - EXPLOITATION MATHEMATIQUE DU MODELE CINETIQUE

INFLUENCE DES PARAMETRES

1. Influence de la concentration initiale en oléfine

1. Concentration en formamide : 2 moles l^{-1}

$(D)_o$ ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M\ l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M\ l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M\ l^{-1}$)	$\left(\frac{d\ (Am)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M\ l^{-1}\ mn^{-1}$)	$\left(\frac{d\ (Tel)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)
0,01	$0,31\ 10^{-2}$	$0,593.10^{-2}$	$0,476.10^{-3}$	$0,255\ 10^{-3}$	$0,316.10^{-4}$
0,02	$0,86\ 10^{-2}$	0 842. "	$0,147.10^{-2}$	0,307. "	$0,762.10^{-4}$
0,03	$0,156.10^{-1}$	0,921. "	0,258. "	0,315. "	$0,117.10^{-3}$
0,04	0,232. "	0,944. "	0,366. "	0,308. "	0,153. "
0,05	0,315. "	0,922. "	0,462. "	0,296. "	0,184. "
0,06	0,402. "	0,884. "	0,546. "	0,283. "	0,211. "
0,07	0,490. "	0,849. "	0,623. "	0,270. "	0,235. "
0,08	0,576. "	0,828. "	0,704. "	0,257. "	0,256. "
0,09	0,666. "	0,796. "	0,770. "	0,245. "	0,274. "
0,10	0,760. "	0,754. "	0,820. "	0,234. "	0,291. "
0,12	0,948. "	0,688. "	0,914. "	0,214. "	0,319. "
0,14	0,1134	0,642. "	$0,100.10^{-1}$	0,197. "	0,342. "
0,16	0,132	0 586 "	0,106. "	0,182. "	0,362. "
0,18	0,153.	0,526 "	0,108. "	0,169. "	0,378. "
0.20	0,172.	0,498. "	0,115. "	0,158. "	0,392. "
0,22	0,191	0,468. "	0,119. "	0,148. "	0,405. "
0,24	0,211.	0,436. "	0,122. "	0,139. "	0,416. "
0,26	0,231.	0,402. "	0,123. "	0,132. "	0,425. "
0,28	0,249.	0,406 "	0,133. "	0,125. "	0,434. "
0,30	0,270	0,371. "	0,131 "	0,118 "	0,441. "

2. Concentration en formamide 4 moles l^{-1}

$(D)_o$ ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d(Am)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)	$\left(\frac{d(Tel)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)
0,01	$0,2\ .10^{-2}$	$0,743.10^{-2}$	$0,274.10^{-3}$	$0,385.10^{-3}$	$0,239.10^{-4}$
0,02	$0,580.10^{-2}$	$0,122.10^{-1}$	$0,966.10^{-3}$	0,506. "	0,629. "
0,03	$0,114.10^{-1}$	0,148. "	$0,188.10^{-2}$	0,552. "	$0,103.10^{-3}$
0,04	0,180. "	0,162. "	0,287. "	0,568. "	0,141. "
0,05	0,255. "	0,167. "	0,387. "	0,569. "	0,177. "
0,06	0,330. "	0,171. "	0,490. "	0,563. "	0,210. "
0,07	0,413. "	0,170. "	0,582. "	0,552. "	0,240. "
0,08	0,496. "	0,169. "	0,673. "	0,540. "	0,268. "
0,09	0,585. "	0,164. "	0,751. "	0,527. "	0,294. "
0,10	0,670. "	0,162. "	0,835. "	0,513. "	0,318. "
0,12	0,852. "	0,153. "	0,970. "	0,486. "	0,362. "
0,14	0,1036	0,145. "	$0,109.10^{-1}$	0,460. "	0,400. "
0,16	0,121	0,140. "	0,122. "	0,436. "	0,433. "
0,18	0,140	0,132. "	0,131. "	0,414. "	0,462. "
0,20	0,160	0,124. "	0,138. "	0,394. "	0,489. "
0,22	0,178	0,120. "	0,148. "	0,375. "	0,512. "
0,24	0,196	0,116. "	0,157. "	0,358. "	0,533. "
0,26	0,215	0,111. "	0,164. "	0,342. "	0,553. "
0,28	0,235	0,106. "	0,170. "	0,328. "	0,570. "
0,30	0,255	0,101. "	0,174. "	0,315. "	0,586. "

3. Concentration en formamide : 6 moles l^{-1}

$(D)_o$ ($M.l^{-1}$)	$(D)_t$ = 30' ($M.l^{-1}$)	$(Am)_t$ = 30' ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_t$ = 30' ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d(Am)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)	$\left(\frac{d(Tel)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)
0,01	$0,15\ .10^{-2}$	$0,81\ .10^{-2}$	$0,191.10^{-3}$	$0,463.10^{-3}$	$0,192.10^{-4}$
0,02	0,44 . "	$0,141.10^{-1}$	$0,706.10^{-3}$	0,633. "	0,524. "
0,03	0,90 . "	0,181. "	$0,144.10^{-2}$	0,710. "	0,881. "
0,04	$0,148.10^{-1}$	0,205. "	0,230. "	0,745. "	$0,123.10^{-3}$
0,05	0,220. "	0,215. "	0,317. "	0,761. "	0,157. "
0,06	0,294. "	0,223. "	0,409. "	0,764. "	0,190. "
0,07	0,371. "	0,228. "	0,501. "	0,761. "	0,220. "
0,08	0,456. "	0,226. "	0,584. "	0,754. "	0,249. "
0,09	0,540. "	0,226. "	0,667. "	0,744. "	0,277. "
0,10	0,620. "	0,228. "	0,758. "	0,732. "	0,303. "
0,12	0,792. "	0,224. "	0,917. "	0,707. "	0,351. "
0,14	0,980. "	0,212. "	$0,104.10^{-1}$	0,680. "	0,394. "
0,16	0,117	0,201. "	0,115. "	0,654. "	0,433. "
0,18	0,135	0,195. "	0,127. "	0,629. "	0,468. "
0,20	0,154	0,187. "	0,136. "	0,605. "	0,501. "
0,22	0,171	0,184. "	0,149. "	0,582. "	0,530. "
0,24	0,189	0,181. "	0,160. "	0,561. "	0,557. "
0,26	0,211	0,167. "	0,163. "	0,541. "	0,582. "
0,28	0,229	0,162. "	0,170. "	0,522. "	0,605. "
0,30	0,249	0,156. "	0,177. "	0,505. "	0,627. "

4. Concentration en formamide : 8 moles l^{-1}

$(D)_o$ ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d\,(Am)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)	$\left(\frac{d\,(Tel)}{dt}\right)_{t = 0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{1}$)
0,01	$0.12\ .10^{-2}$	$0,848.10^{-2}$	$0,146.10^{-3}$	$0,516.10^{-3}$	$0,160.10^{-4}$
0,02	$0.380.10^{-2}$	$0,150.10^{-1}$	$0,550.10^{-3}$	0,731. "	0,447. "
0,03	0,780. "	0,198. "	$0,115.10^{-2}$	0,820. "	0,764. "
0,04	$0,132.10^{-1}$	0,230. "	0,187. "	0,873. "	$0,108.10^{-3}$
0,05	0,195. "	0,251. "	0,267. "	0,900. "	0,140. "
0,06	0,264. "	0,265. "	0,351. "	0,913. "	0,170. "
0,07	0,343. "	0,270. "	0,432. "	0,917. "	0,199. "
0,08	0,424. "	0,272. "	0,513. "	0,915. "	0,227. "
0,09	0,504. "	0,276. "	0,596. "	0,909. "	0,254. "
0,10	0,590. "	0,274. "	0,673. "	0,901. "	0,280. "
0,12	0,768. "	0,270. "	0,814. "	0,880. "	0,328. "
0,14	0,938. "	0,268. "	0,966. "	0,856. "	0,372. "
0,16	0,112	0,260. "	$0,109.10^{-1}$	0,831. "	0,413. "
0,18	0,131	0,247. "	0,118. "	0,806. "	0,450. "
0,20	0,150	0,239. "	0,130. "	0,781. "	0,485. "
0,22	0,167	0,240. "	0,144. "	0,757. "	0,517. "
0,24	0,187	0,227. "	0,150. "	0,735. "	0,547. "
0,26		non calculé			
0,28	0,224	0,218. "	0,170. "	0,692. "	0,601. "
0,30	0,243	0,212. "	0,178. "	0,672. "	0,626. "

5. Concentration en formamide : 10 moles l^{-1}

$(D)_o$ ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d(Am)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)	$\left(\frac{d(Tel)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}\ mn^{-1}$)
0,01	$0,110.10^{-2}$	$0,864.10^{-2}$	$0,118.10^{-3}$	$0,554.10^{-3}$	$0,138.10^{-4}$
0,02	0,320. "	$0,158.10^{-1}$	$0,452.10^{-3}$	0,785. "	0,390. "
0,03	0,690. "	0,211. "	$0,957.10^{-3}$	0,903. "	0,673. "
0,04	$0,120.10^{-1}$	0,247. "	$0,158.10^{-2}$	0,968. "	0,961. "
0,05	0,180. "	0,273. "	0,228. "	$0,100.10^{-2}$	$0,125.10^{-3}$
0,06	0,246. "	0,292. "	0,304. "	$0,103.10^{-2}$	0,153. "
0,07	0,322. "	0,301. "	0,380. "	$0,104.10^{-2}$	0,180. "
0,08	0,400. "	0,308. "	0,455. "	$0,104.10^{-2}$	0,206. "
0,09	0,486. "	0,308. "	0,526. "	0,1037. "	0,232. "
0,10	0,570. "	0,309. "	0,598. "	0,1033. "	0,257. "
0,12	0,744. "	0,307. "	0,738. "	0,1017. "	0,303. "
0,14	0,910. "	0,305. "	0,888. "	$0,997.10^{-3}$	0,346. "
0,16	0,108	0,303. "	$0,101.10^{-1}$	0,975. "	0,387. "
0,18	0,127. "	0,295. "	0,112. "	0,951. "	0,425. "
0,20	0,146	0,290. "	0,124. "	0,927. "	0,460. "
0,22	0,165	0,281. "	0,134. "	0,904. "	0,494. "
0,24	0,184	0,268. "	0,141. "	0,881. "	0,525. "
0,26	0,203	0,266. "	0,152. "	0,858. "	0,554. "
0,28	0,221	0,262. "	0,162. "	0,837. "	0,582. "
0,30	0,240	0,256. "	0,171. "	0,816. "	0,608. "

II - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN FORMAMIDE

1°) Concentration initiale en oléfine : 0,01 mole l^{-1}

(F) ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d(Am)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)	$\left(\frac{d(Tel)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)
1	$0,460.10^{-2}$	$0,397.10^{-2}$	$0,710.10^{-3}$	$0,148.10^{-3}$	$0,368.10^{-4}$
2	0,31 . "	0,593. "	0,476. "	0,255. "	0,316. "
3	0,240. "	0,688. "	0,349. "	0,329. "	0,272. "
4	0,200. "	0,743. "	0,274. "	0,385. "	0,239. "
5	0,170. "	0,783. "	0,225. "	0,428. "	0,212. "
6	0,15 . "	0,810. "	0,191. "	0,463. "	0,192. "
7	0,130. "	0,834. "	0,166. "	0,492. "	0,174. "
8	0,120. "	0,848. "	0,146. "	0,516. "	0,160. "
9	0,110. "	0,861. "	0,131. "	0,536. "	0,148. "
10	0,110. "	0,864. "	0,118. "	0,554. "	0,138. "

2°) Concentration initiale en oléfine : 0,03 mole l^{-1}

1	$0,195.10^{-1}$	$0,472.10^{-2}$	$0,288.10^{-2}$	$0,149.10^{-3}$	$0,111.10^{-3}$
2	0,156. "	0,921. "	0,258. "	0,315. "	0,117. "
3	0,129. "	$0,126.10^{-1}$	0,221. "	0,447. "	0,111. "
4	0,114. "	0,148. "	0,188. "	0,552. "	0,103. "
5	0,102. "	0,165. "	0,162. "	0,638. "	$0,952.10^{-4}$
6	$0,90. 10^{-2}$	0,181. "	0,144. "	0,710. "	0,881. "
7	0,840. "	0,190. "	0,128. "	0,769. "	0,819. "
8	0,780. "	0,198. "	0,115. "	0,820. "	0,764. "
9	0,720. "	0,206. "	0,105. "	0,864. "	0,716. "
10	0,690. "	0,211. "	$0,957.10^{-3}$	0,903 "	0,673. "

3°) Concentration initiale en oléfine : 0,06 mole l^{-1}

1	$0,462.10^{-1}$	$0,380.10^{-2}$	$0,499.10^{-2}$	$0,116.10^{-3}$	$0,174.10^{-3}$
2	0,402. "	$0,884.10^{-2}$	0,546. "	0,283. "	0,211. "
3	0,360. "	$0,134.10^{-1}$	0,527. "	0,434. "	0,216. "
4	0,330. "	0,171. "	0,490. "	0,563. "	0,210. "
5	0,312. "	0,198. "	0,445. "	0,672. "	0,200. "
6	0,294. "	0,223. "	0,409. "	0,764. "	0,190. "
7	0,276. "	0,247. "	0,380. "	0,844. "	0,180. "
8	0,264. "	0,265. "	0,351. "	0,913. "	0,170. "
9	0,258. "	0,276. "	0,324. "	0,973. "	0,161. "
10	0,246. "	0,292. "	0,304. "	$0,103.10^{-2}$	0,153. "

4°) Concentration initiale en oléfine : 0,09 mole l^{-1}

(F) ($M.l^{-1}$)	$(D)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Am)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$(Tel)_{t = 30'}$ ($M.l^{-1}$)	$\left(\frac{d(Am)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)	$\left(\frac{d(Tel)}{dt}\right)_{t=0}$ ($M.l^{-1}mn^{-1}$)
1	$0,747.10^{-1}$	$0,301.10^{-2}$	$0,613.10^{-2}$	$0,932.10^{-4}$	$0,208.10^{-3}$
2	0,666. "	0,796. "	0,770. "	$0,245.10^{-3}$	0,274. "
3	0,621. "	$0,124.10^{-1}$	0,774. "	0,394. "	0,293. "
4	0,585. "	0,164. "	0,751. "	0,527. "	0,294. "
5	0,558. "	0,198. "	0,713. "	0,643. "	0,287. "
6	0,540. "	0,226. "	0,667. "	0,744. "	0,277. "
7	0,522. "	0,251. "	0,630. "	0,832. "	0,266. "
8	0,504. "	0,276. "	0,596. "	0,909. "	0,254. "
9	0,495. "	0,292. "	0,558. "	0,977. "	0,243. "
10	0,486. "	0,308. "	0,526. "	$0,1037.10^{-2}$	0,232. "

5°) Concentration initiale en oléfine : 0,10 mole l^{-1}

1	0,162	$0,189.10^{-2}$	$0,804.10^{-2}$	$0,574.10^{-4}$	$0,256.10^{-3}$
2	0,153	$0,526.10^{-2}$	$0,108.10^{-1}$	$0,169.10^{-3}$	0,378. "
3	0,1458	0,925. "	0,124. "	0,293. "	0,437. "
4	0,140	$0,132.10^{-1}$	0,131. "	0,414. "	0,462. "
5	0,137	0,168. "	0,132. "	0,526. "	0,470. "
6	0,135	0,195. "	0,127. "	0,629. "	0,468. "
7	0,133	0,222. "	0,123. "	0,722. "	0,461. "
8	0,131	0,247. "	0,118. "	0,806. "	0,450. "
9	0,130	0,272. "	0,115. "	0,882. "	0,438. "
10	0,127	0,295. "	0,112. "	0,951. "	0,425. "

6°) Concentration initiale en oléfine : 0,30 mole l^{-1}

1	0,282	$0,116.10^{-2}$	$0,840.10^{-2}$	$0,378.10^{-4}$	$0,281.10^{-3}$
2	0,270	$0,371.10^{-2}$	$0,131.10^{-1}$	$0,118.10^{-3}$	0,441. "
3	0,261	0,691. "	0,160. "	0,215. "	0,534. "
4	0,255	$0,101.10^{-1}$	0,174. "	0,315. "	0,586. "
5	0,252	0,128. "	0,175. "	0,412. "	0,614. "
6	0,249.	0,156. "	0,177. "	0,505. "	0,627. "
7	0,246	0,184. "	0,178. "	0,591. "	0,629. "
8	0,243	0,212. "	0,1784."	0,672. "	0,626. "
9	0,243	0,228. "	0,1704."	0,747. "	0,618. "
10	0,240	0,256. "	0,171. "	0,816. "	0,608. "
11	0,240	0,270. "	0,164. "	0,879. "	0,596. "

VU ET APPROUVE

BORDEAUX, le JUIN 1972

Le Président de l'Université de BORDEAUX I.